



جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش عالی
موسسه عالی پژوهش

شیمی

سال چهارم

آموزش متوسطه عمومی

علوم تجربی - ریاضی و فیزیک



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

معاونان پژوهش و برنامه ریزی فیزیکی
مرکز رشد و اطلاع رسانی
آرشیو کتبهای تخصصی
شماره ثبت: ۳۵۳ + تاریخ: ۸۳/۴/۶

شیمی

سال چهارم

آموزش متوسطه عمومی

علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

۱۳۶۰



۱۳۶۰
۵۹۰
۴۱/د
۲۰۵

پدیدآورندگان

مؤلفان ◀ • علی سیدی • مرتضی خلخالی • کرامت‌الله مهربان

کارشناس سازمان
کتابهای درسی ◀ علی اکبر نوروزی

چاپ از ◀ چاپخانه فراهانی

حقوق مادی این اثر متعلق به وزارت
آموزش و پرورش است

سخنی چند با همکاران گرامی

هتدمه‌ای بر هدفها و روشها

دگرگونیهای عظیمی که در بیست سال اخیر در کیفیت آموزش و پرورش جهان روی داده است، بازتابی است از نیازهای روزافزون و متغیر جوامع امروزی. گسترش تکنولوژی در کلیه زمینه‌ها از يك سو و تغییرات پی در پی در شیوه‌های زندگی و روابط انسانی از سوی دیگر، مسائل قراردانی را به بار آورده است. در چنین شرایطی برنامه‌ها و روشهای آموزش سنتی یارای پاسخگویی به نیازها را نداشته و از همگامی با تحولات شگرف زندگی امروز باز می‌ماند. در نیم قرن گذشته، رشد عظیم دانستنیها (پدیده‌ای که به انفجار دانش معروف شده است)، باعث افزایش روز افزون حجم برنامه‌ها و کتابهای درسی می‌شد و بیش از پیش مقامات آموزشی، مملکت و دانش‌آموزان را تحت فشار قرار می‌داد. تلاش عظیم دانشمندان، محققان، روان‌شناسان و مملکتان به این نتیجه رسید که تنها راه حل این مسائل، باز شناختن نیازها، هدفها، روشها و کاربرد مفاهیم جدید یادگیری است.

با کنار گذاشتن مفهوم قدیم یادگیری که بیشتر روی انتقال دادن انبوه معلومات به مفر دانش‌آموزان تأکید می‌کرد و با توجه به مفاهیم جدید (یادگیریهای رفتاری) در راه حل مسائل فردی و ملی در آموزش و پرورش گامهای بلندی برداشته شد. هم‌اکنون میزان یادگیری هر فرد را در توانایی و مهارت او در به کار بستن دانستنیها و اصول علمی هنگام قرار گرفتن در موقعیتهای جدید و برخورد با شرایط متغیر زندگی علمی و اجتماعی می‌دانند. با این ترتیب روش قدیمی و سنتی عرضه کردن واقعیتهای علمی (Scientific Facts) فراوان در کتابها و انتقال دادن قریب‌بینی و یک‌طرفه آنها به وسیله معلم و بالاخره به خاطر سپردن موقت آنها توسط دانش‌آموز و پس‌دادن آنها به هنگام امتحان مورد نظر نیست زیرا عملاً ارزش قابل توجهی نداشته و تغییر مؤثری در رفتار او از لحاظ طرز تفکر، کسب مهارتها و پرورش نگرشها و میبادهای مطلوب علمی و اجتماعی به وجود نمی‌آورد.

طراحان برنامه جدید شیمی طی سه سال تلاش و تحقیق گسترده خود در دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی وزارت آموزش و پرورش و آگاهی از تلاشها، کامیابیها و ناکامیهای بسیاری از کشورهای جهان در امر آموزش علوم، همچنین مطالعه انتشارات و توصیه‌های مجمع کشورهای

اروپایی (OECD) درباره آموزش شیمی دبیرستانی و طرحهای آموزش علوم وابسته به انجمن معلمان علوم آمریکا (NSF, NSTA)، انجمنهای معلمان علوم و طراحان برنامه‌های ناسا و (Schools Council) انگلستان، انتشارات مربوط به آموزش شیمی در کشور اتحاد جماهیر شوروی و بالاخره توصیه سازمان یونسکو و گزارشهای آن درباره تلاشهای کشورهای درحال رشد و برنامه ریزیهای جدید آنها از جمله در آفریقا و آسیا به این نتیجه رسیده‌اند که کلیه کشورهای جهان پیشرفته و در حال پیشرفت در راه پاسخگویی به نیازهای علمی و اجتماعی خود مسیر سنتی و توصیفی آموزش شیمی را کنار گذاشتند.

با دوری جستن از بیان توصیفی واقعیتهای علمی فراوان مربوط به تئوری عناصر و حل مسائل عددی و وقت گیر متعدد که در چهار چوب نوعی شیمی تجزیه قدیمی استوار می‌باشد و مصداق واقعی در آزمایشگاه دبیرستانی دانش آموز یا کارگاه شغلی و حرفه‌ای آینده او ندارد، تحول بزرگی در جهت پرورش دید علمی و تفکر منطقی همچنین کسب مهارت در تجزیه و تحلیل یافته‌های محیطی و مشاهدات گوناگون، انجام دادن پیشگوییها و داوریهای صحیح و بالاخره قراگیری راه درسم یادگیری و معلومات سازی به وجود آمده است.

طراحان برنامه و مؤلفان کتابهای شیمی با توجه به مسائل اجرایی و کلاسهای پر جمعیت فعلی در ایران همچنین در نظر گرفتن آرزوها و طرحهای توسعه آینده و بالاخره کمک گرفتن از نیروی فکری دانش آموزان که همواره علاقه‌مند به درک عللها و درگیری شخصی در تعبیر و تفسیر رویدادها و انجام دادن داوریهها می‌باشند، در سدد برآمدند که طرحی جهت تنظیم يك دوره آموزش شیمی عمومی برای رشته‌های ریاضی، فیزیک و علوم تجربی تنظیم کنند. بدیهی است که چنین طرحی نمی‌تواند ترجمه یا اقتباس مستقیم از يك طرح خارجی که برای شرایط دیگری تنظیم شده است، باشد. هم‌اکنون طرحهای جدید آموزش علوم در جهان پیشرفته که براساس نیازها، هدفها و با تکیه بر روشهای نوین آموزش علوم تنظیم شده‌اند، یادگیرنده را محور فعالیت‌های آموزشی قرار داده و بر کسب مهارتها توسط خود دانش آموز تأکید می‌کنند.

بدیهی است که علاوه بر تفاوت‌های فرهنگی، نسبت دانش آموزان به معلم در کلاسهای پر جمعیت فعلی ایران و کمبود فضای کافی برای فعالیت عملی مناسب همه دانش آموزان، از جمله عوامل مهمی است که مانع استفاده مستقیم از يك طرح پیشرفته خارجی می‌باشد. با توجه به چنین شرایطی و با آرزوی ایجاد تحول در امر آموزش و پرورش فرزندان خود، مقدمات تنظیم يك طرح ایرانی فراهم گردیده که در حال حاضر، به صورت يك دوره شیمی عمومی برای چهار سال متوسطه ارائه شده و متعاقب برنامه شیمی سال اول متوسطه می‌باشد. امید است این کتابها هر ساله با همکاری دبیران گرامی، تجدید نظر شوند و در آینده کتابهای راهنمای معلم، تشریحات جزیی، نمونه پرسشهای هدف‌دار و نرم افزارهای آموزشی مربوط به آنها نیز به تدریج تنظیم و منتشر شود.

برخی از ویژگیهای کتاب جدید شیمی و روشهای آن

علاوه بر هدفها و روشهای کلی مورد بحث که همواره در مد نظر بوده است، نکات زیر نیز در تنظیم این کتاب رعایت شده است:

۱- فلسفه و خطمشی اساسی کتاب براساس پرورش فکر، تحقیق درباره علتها و عدم ارائه فرمایشی و بدون دلیل بسیاری از مفاهیم و واقعیتهای علمی استوار شده است.

۲- بیان هر مطلبی با مقدمهای شروع می شود که در آن مسئله یا معمای مطرح می شود و یا این که اهمیت فراگیری مطلب عنوان می گردد، تا ضمن تحریک حس کنجکاوی دانش آموز، او را به مطالعه و جستجوی پاسخ و تفسیر مناسب علاقه مند نماید.

۳- دانستنیها و مهارتهای مورد نیاز برای فراگیری هر مطلب جدید پیش از آغاز آن فراهم گردیده است. به همین دلیل در فصل اول این کتاب مروری بر پیوندهای شیمیایی شده است تا ضمن یادآور شدن فراگیرهای قبلی دانش آموزان در این زمینهها، آمادگی ذهنی بیشتری برای ربط دادن خواص مواد با ساختمان آنها فراهم گردد و در هر مورد امکان پیشگویی برخی خواص میسر شود.

۴- در این کتاب نیز، از انرژی یونیزاسیون عناصر به عنوان کلید راهنمای آسان برای کشف ساختمان اتم و پیشگویی برخی رفتار عناصر استفاده شده است. همان طور که در مقدمه کتابهای دوم و سوم گفته شد، تحقیقات سازمانهای برنامه ریزی شیمی در سطح جهانی نشان می دهد که دانش آموز دبیرستانی از راه بررسی مجموعه اعداد انرژی یونیزاسیون و مقایسه آنها خیلی آسانتر از راه بررسی طیف عناصر و درگیری با مفاهیم مشکل تر فیزیکی اعداد کوانتایی به پیچیدگیهای ساختمان اتم می رسد. اضافه بر این، با مراجعه به اعداد انرژی یونیزاسیون هر یک از گروههای عناصر می توان پیشگوییهای فراوانی درباره خواص تناوبی آنها انجام داد و بدین سان راه رهایی از حفظ کردن بسیاری از واقعیتهای علمی حشه کننده تأمین می گردد.

۵- به علت کمبود امکانات آزمایشگاهی، تا سرحد امکان آزمایشها و مثالهای روزمره زندگی که دانش آموز با آنها آشنائی دارد، استفاده شده است.

۶- در تنظیم آزمایشها، تلاش بر وادی به عمل آمده که خیلی ساده باشند و با وسایل اولیه اوزان قیمت، قابل اجرا باشند. دانش آموزان در بسیاری از موارد، با تدارک ساده ای، می توانند برخی آزمایشها را در منزل نیز انجام دهند.

۷- تعداد کلی مفاهیم با توجه به حجم کتاب، زیاد نبوده و در عوض قرصتهای فراوانی برای کاربرد مفاهیم و آموختن های قبلی برای رسیدن به معلومات جدید ارائه شده است. بدیهی است که دوری حتی از ارائه مفاهیم محض و سعی در استقاده دائم از مفاهیم قبلی، کسب شایانی به فراگیری مطالب جدید و کسب مهارتهای ذهنی و همچنین به خاطر سیر ذاتی اصول اساسی آنها می نماید.

اختصاص دادن ۴ ساعت درس هفتگی برای بررس‌های کلاسی و يك ساعت دیگر جهت فعالیتهای عملی و آزمایشگاهی فرصت کافی برای رسیدن به آموختنیهای فوق را فراهم می‌نماید.

۸- از مهمترین نکات دیگر مورد توجه، درگیر شدن دانش آموز با مسائل و معماهای زیادی است که خود با استفاده از نیروی فکری و مراجعه به چند جدول یا مقایسه چند خاصیت فیزیکی و شیمیایی و پیروی از روش علمی به آسانی آنها را حل کرده و در این راه اعتماد به نفس و ارزش بیشتری برای تواناییهای خود پیدا می‌کند.

۹- منظور از گنج‌آیندن چند نمونه ساده از مکانیسم واکنشهای آلی، کسب آگاهی بیشتر از واقعیت واکنش شیمیایی و آشنا نمودن دانش آموزان با مفهوم کلی مکانیسم واکنش بوده و هدف، بررسی انواع مکانیسمها نمی‌باشد.

۱۰- پرسشهای فراوانی که برای هر يك از مباحث و فصلها ترتیب داده شده در سطحی بالاتر از حافظه و به خاطر سپردن مطالب می‌باشد. اغلب پرسشها هدفهای یادگیری بالاتری را در سطح درک و فهم، کاربرد مفاهیم و روشها، تجزیه و تحلیل داده‌ها، فرضیه سازی و یا خلاقیت، تعقیب و پی‌مآیند.

۱۱- در تشریح مطالب، حتی الامکان سعی شده که کتاب به صورت خودآموز درآید و بسیاری از بررس‌ها داستان‌وار و به صورت بحث و گفتگوی زنده با دانش آموزان باشد. بدین ترتیب دبیران محترم نیازی به جزوه گفتن پیدا نمی‌کنند و فرصت کافی برای بررس‌های کلی و فعالیتهای عملی بدست می‌آورند.

۱۲- در هر مورد، کوشش به عمل آمده تا از مثالهای گوناگون صنایع ملی استفاده شود و مثالهایی از ارتباط با زندگی انسانی ارائه گردد.

۱۳- طرح کلی برنامه چهار ساله شیمی نظام جدید متوسطه بدین صورت است که شیمی سال اول شامل يك دوره شناخت ساده مواد، مفاهیم اولیه شیمی و فرمول نویسی می‌باشد.

در شیمی سالهای دوم و سوم، يك دوره مفاهیم اساسی شیمی که در جهت درک علنها، انجام دادن پیشگوییها و پرورش مهارتهاست، مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدیهی است که این بررس‌ها همراه با آزمایش، مشاهده و شناخت بیشتر برخی مواد شیمیایی است.

برنامه شیمی سال چهارم شامل کاربرد مفاهیم قبلی در انجام دادن برخی بررسیهای کلی درباره ترکیبهای معدنی و آلی می‌باشد. این بررسیها هرگز در جهت آموزش يك دوره شیمی توصیفی به سبک سنتی و مطالعه انواع ترکیبات معدنی و آلی نبوده بلکه بیشتر، آموختن برخی اصول کلی یا استفاده از مثالهایی در شیمی معدنی یا آلی می‌باشد.

۱۴- برای تأمین انگیزش بیشتر و جلب همکاری فکری دانش آموز در فرآیند یادگیری، روش قدیمی معرفی مستقیم يك مفهوم از راه تعریف و توضیح مقدماتی و سپس استنباط به آزمایش

یا مثال، کنار گذاشته شده و از روش «از مشاهده تا مفهوم» استفاده شده است. برای اجرای این روش، راههای گوناگونی پیشنهاد شده است که برخی یا همه آنها برای رسیدن به هر يك از مفاهیم به کار گرفته می شوند. یادآور شدن مشاهدات گوناگون دانش آموز از پدیده های روزمره زندگی و همچنین مشاهده مستقیم از آزمایشهای ساده ای که مطابق دستورالعمل کتاب در آزمایشگاه انجام می گیرد، مشاهده آزمایشهای نمایشی ساده ای که به وسیله دیر در کلاس انجام می گیرد و بالاخره مشاهده گزارش آزمایش یا جدولها و شکلهایی که در کتاب آمده است، همگی راههای گوناگونی هستند که دانش آموز را با صحنه یا مسئله ای روبه رو می کنند و او را برای تعبیر و تفسیر آن و کشف نظامها تشویق می نمایند.

۱۵- از آنجا که قسمت اعظم تجزیه های کمی و تعیین نوع عوامل و فرمول ساختمانی مواد آلی در حال حاضر به کمک روشهای طیف سنجی و دستگاهی جدید انجام گرفته و از روشهای وقت-گیر و قدیمی چندان استفاده نمی شود، از این رو، از حل بسیاری تمرینها و مسائل شیمی فراوانی که به روش قدیم معمول بوده و سهم مهمی از فعالیتهای آموزش دبیرستانی را به خود می گرفت، سرف نظر شده است. بدین ترتیب فرصت بیشتری جهت آموزش علمی و عمیق تر مطالب گوناگون برنامه جدید فراهم گردیده است.

مقدمه برای دانش آموزان عزیز

برنامه شیمی امسال شما شامل مجموعه جالبی از دانستنیها، مفاهیم و اصول شیمیایی همچنین روشهای رسیدن به آنها می باشد. با بررسی این برنامه مهارت های زیادی درباره چگونگی استفاده از مشاهده های روزمره و آزمایش های ساده برای رسیدن به مفاهیم مهم شیمی به دست می آورید. با اصول مشاهده علمی وثبت و بررسی نتایج آنها آشنا می شوید. به روش مقایسه یافته ها و کشف نظامها یا پیشنهاد فرضیه ها آگاهی می یابید و بالاخره به لزوم امتحان فرضیه ها و چگونگی داوری و تصدیق فرضیه های صحیح از غلط یا خوب از بد پی می برید.

برای رسیدن به مفاهیم این برنامه راه و رسم دانشمندان را طی می کنید و فرصتهایی جهت منطقی مطرح شده پیدا خواهید کرد. با بررسی ارتباط شیمی و مفاهیم آن با زندگی روزمره می بینید که اهمیت دانستنیهای این علم و روشهای آن در زندگی خود پی می برید.

امید است گام نهادن در این راه همراه با پرورش ارزشها و کسب معیارهای انسانی و نگرشهای مطلوبتری نسبت به محیط زیست و زندگی باشد. لذت و پاداشی را که از راه تحقیق و استدلال شخصی و کشف نظامها و انجام پیشگوییهای علمی به دست می آورید، هم شما را از قید به خاطر سپردن بسیاری از واقعیت های علمی رها می سازد و هم اعتماد به نفس و اعتقاد به تواناییهای فردی شما را می افزاید و مشوق خوبی برای بررسی کامل و عمیق این درس و به کار بستن روشهای علمی آن در زندگی می باشد. در این بررسیها پی خواهید برد که دانش هر شخصی به مقدار دانستنیها و محفوظات او بستگی نداشته بلکه به مهارت او در به کار بستن دانستنیها هنگام نیاز و برخورد با مسائل علمی و زندگی مربوط است. با توجه به اصل محدودیت در قلمرو فرضیه های علمی و وجود استثناها در نظامهای علمی، پی خواهید برد که امکانات انسانی در پاسخ دادن به کلیه پرسشها محدود بوده و همواره نیازمند به تحقیق، مطالعه و انجام دادن تعبیر و تفسیرها و پیشنهاد فرضیه های تازه ای است.

بدیهی است که انتظار شما از دیر خود در این راه علمی، در حد يك دایرة المعارف و تحویل دهنده دائمی معلومات نخواهد بود بلکه بیشتر متوجه کسب راهنمایی، آموختن چگونگی یاد گیری و نحوه استفاده از مشاهده ها، جدولها و منابع گوناگون برای رسیدن به مفاهیم جدید خواهد شد.

بخش اول

فصل اول

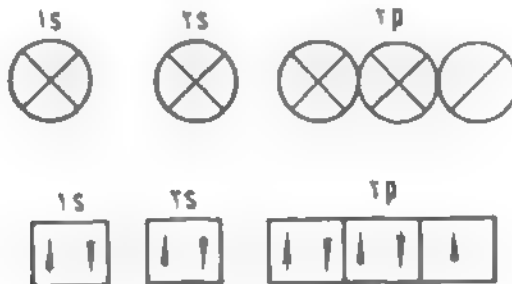
پیوندهای شیمیایی و برخی خواص مواد

می‌دانید که الکترونهای يك اتم محزا فقط تحت تأثیر نیروهای جاذبه و دافعه هسته و سایر الکترونهای آن اتم می‌باشند ولی هرگاه دو اتم به یکدیگر نزدیک شوند ، نیروهای گوناگون جاذبه و دافعه میان آنها برقرار می‌گردد. برخی از این نیروها درسد هستند که دو اتم را به یکدیگر نزدیکتر کنند، برخی نیز اثر هکس دارند.

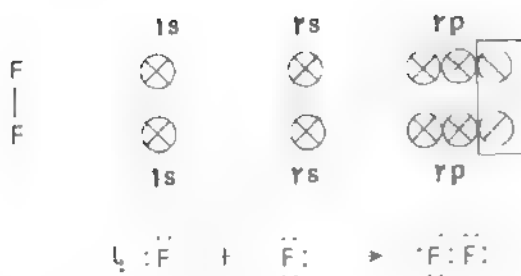
پرسی . نیروهای دافعه و جاذبه‌ای که هنگام نزدیک شدن دو اتم پدید می‌آیند کدامند ؟
هرگاه نیروهای جاذبه در مجموع بر نیروهای دافعه غلبه کنند ، پیوند شیمیائی پدید می‌آید.
چون خواص ترکیبات معدنی و آلی ارتباط زیادی با نوع پیوند میان اتمهای تشکیل دهنده آنها دارد از این رو به جاست که مرور سریعی بر انواع پیوندها بکنیم.

پیوند کووالانسی (COVALENT BONDING)

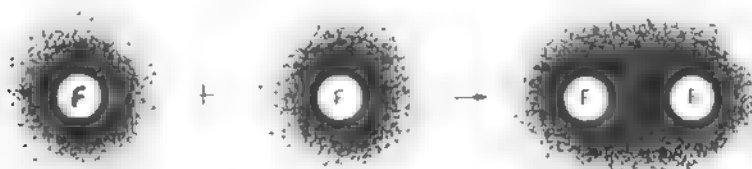
مثال ساده این نوع پیوند را می‌توان در مولکول H_2 یا F_2 یافت.
فرمول الکترونی فلوئور $1s^2 2s^2 2p^5$ است. هماغسوریکه در هر يك از دو شکل زیر که برای نمایش اربیتالهای اتم فلوئور به کار رفته است، مشاهده می‌شود، يك اربیتال نیمه پر وجود دارد.



هرگاه دو اتم فلوئور به یکدیگر نزدیک شوند، این امکان پیش می‌آید که با اشتراك الکترونهای جفت شده ، اربیتالهای نیمه پر نیز دارای جفت الکترون شوند و به این ترتیب مولکول F_2 به وجود می‌آید. بدیهی است که تشکیل پیوند میان اتمهای فلوئور در اینجا نتیجه غلبه نیروهای جاذبه بر نیروهای دافعه است.



پرش : چرا نمی‌توان مولکولهایی از فلوئور با فرمول F_p یا F_p به دست آورد ؟
 شکل زیر هریک از اتمهای فلوئور را به صورت کره‌ای از ابر الکترونی نشان می‌دهد که هسته خود را احاطه کرده است.
 این شکل هم‌چنین نشان می‌دهد که پیوند حاصل نتیجه همپوشانی ابرهای دو اتم و افزایش



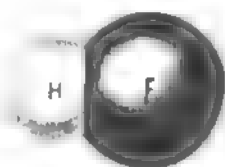
تراکم آن در منطقه میان دو هسته است. بدیهی است که این همپوشانی نتیجه مشارکت الکترونیهای جفت شده p هریک از دو اتم و تشکیل اربیتال جفت شده می‌باشد .
 پیدایش مولکول F_2 به این صورت با آزاد شدن ۳۷ کیلوکالری مرمول انرژی همراه است پس می‌توان نتیجه گرفت که آرایش الکترونی جدید که در مولکول F_2 حاصل شده است ، به علت آنکه الکترونها در آن واحد تحت تأثیر جاذبه دو هسته قرار دارند ، از لحاظ انرژی حالت پایدارتری به خود می‌گیرد .

بررسی جدول انرژی یونیزاسیون نشان می‌دهد که بالاترین مقدار انرژی یونیزاسیون مربوط به گازهای بی‌اثر می‌باشد. بنابراین می‌توان آرایش الکترونی آنها را پایدارترین دانست.
 مقایسه آرایش الکترونی اتم فلوئور ($\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$) با آرایش الکترونی گازی بی‌اثر که نئون می‌باشد ($\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$) . نشان می‌دهد که هر اتم فلوئور يك الکترون کمتر از نئون دارد. بنابراین فلوئور می‌تواند با اتم دیگری که گنجایش مشابه دارد ، طوری شریك شود که ۶ الکترون برای خود نگاه دارد و الکترون هفتم را با اتم دیگر به مشارکت درآورد و در نتیجه هریک از دو اتم به آرایش پایدارتر گازی بی‌اثر می‌رسند. در اینجا چون اتم فلوئور يك الکترون در پیوند شرکت داده است ، آنرا يك ظرفیتی می‌دانیم.

پیوند کووالانسی در HF - بررسی چگونگی تشکیل مولکول F_2 نشان می‌دهد که علت مهم پیدایش پیوند آن است که حمت الکترون پیوندی در آن واحد تحت تأثیر جاذبه هر دو هسته قرار می‌گیرند. حال چون هردو اتم تشکیل دهنده مولکول F_2 یکسان بوده و تأثیر نیروی جاذبه آنها بر جفت الکترون مربوط برابر است، سهم هر یک از آنها برابر ۵۰ درصد الکترونها پیوندی می‌باشد. از طرفی چون اغلب مواد شیمیایی اربوید یافتن اتمهای گوناگون با الکترونگاتیوی متفاوت به وجود می‌آید، انتظار داریم که الکترونها پیوند تا اندازه‌ای به یکی از اتمها نزدیکتر باشد. به جاست که HF را به عنوان مثال انتخاب کنیم. می‌دانید که واکنش گارهای فیدروژن و فلوئور گرمازا می‌باشد.



بنابراین می‌توان گفت که مولکولهای فلوئورید فیدروژن حاصل از مولکولهای F_2 و H_2 پایدارتر است. نمایش نقطه‌ای الکترون و ابر الکترونی پیوند در فلوئورید فیدروژن، همچنین مدل ساده این مولکول به قرار زیر است:



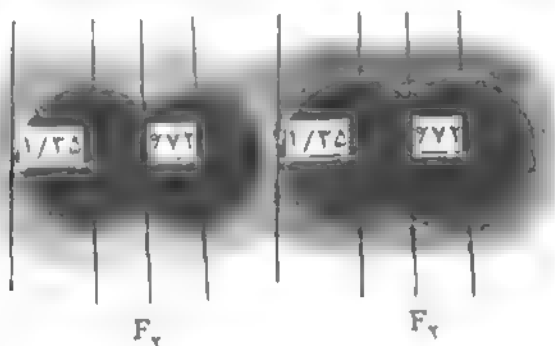
چنین پیوندی را غیر کووالانسی می‌دانیم. اشتراك دو الکترون یا همپوشانی ابر الکترونی اربیتال نیمه پر ۱s مربوط به فیدروژن با اربیتال نیمه پر ۲p مربوط به فلوئور نشان می‌دهد که اربیتالهای خارجی‌ترین سطح انرژی مربوط به هردو اتم پر شده و هر یک از آنها به آرایش يك گازبی اثر رسیده است. زیاد بودن الکترونگاتیوی فلوئور ($F=4$) نسبت به فیدروژن ($H=2/1$)، می‌رساند که اتم فلوئور الکترونها را با نیروی بیشتری به سمت خود می‌کشد. در نتیجه می‌توان گفت که الکترونها پیوند فلوئورید فیدروژن با شدت بیشتری جنب اتم فلوئور می‌شوند و این اتم قطب منفی مولکول را به وجود می‌آورد. علامت دلتای منفی (δ^-) که در فرمول آمده است نیز نشانه جزئی بار الکتریکی منفی است که در قطب منفی مولکول وجود دارد. بدین است که فیدروژنی مولکول بیدارای جزئی بار الکتریکی مثبت (δ^+) خواهد بود.

۱- گرمای تشکیل يك مولکول HF برابر $67/5 = 125$ کیلو کالری است که آنرا گرمای

مولی می‌نامند.

طول پیوند : در مولکول فلئوئور دیده شد که حفت الکترون پیوند دهنده دو اتم F همراه به وسیله دو هسته ای که سار مثبت دارند چفت می شود . مقدار این نیرو به اندازه ایست که یو نیروهای دافعه موجود میان دو هسته هم چنین نیروهای دافعه موجود میان الکترونها غلبه می کند . بدیهی است هر چه فاصله میان دو هسته کمتر شود بر میران نیروی دافعه میان آنها افزوده می گردد تا سرانجام به فاصله تمادلی مشخصی می رسد . این فاصله را که میان دو هسته در مولکول وجود دارد طول پیوند می نامند .

فعالیت - شکل زیر نمایش ساده ای از مولکول فلئوئور است که برخی اعداد آن با واحد الکتروم قید شده است . با استفاده از این شکل به سؤالات زیر پاسخ دهید .



اولاً - هرگاه دو اتم فلئوئور ترکیب نشوند بلکه فقط با یکدیگر در تماس باشد ، فاصله میان هسته های آنها چقدر می شود ؟ با تشکیل پیوند و پدید آمدن مولکول F_2 ، فاصله میان دو هسته چقدر می شود ؟ این فاصله را چه می نامند ؟

ثانیاً - علت کوتاه شدن فاصله میان دو هسته اتم فلئوئور را در مولکول F_2 توجیه کنید . انرژی پیوند - دیدیم که پیوند یافتن دو اتم فلئوئور و تشکیل مولکول F_2 با آزاد شدن ۳۷ کیلوکالری بر مول انرژی همراه است . هرگاه به خواهیم که دو اتم فلئوئور پیوند یافته را مجدداً از یکدیگر جدا کنیم به طوریکه هر یک از الکترونهای حفت الکترون پیوندی به اتم اولیه برگردد ، ناگزیر از صرف ۳۷ کیلوکالری بر مول انرژی هستیم .

ثالثاً - مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند میان دو اتم در یک مولکول ، به طوریکه هر یک از دو الکترون پیوندی به روی یکی از آنها منتقل شود ، انرژی پیوند نامیده می رود . در جدول صمیمه آخر کتاب انرژی بعضی اربوندهای شیمیایی نشان داده شده است .

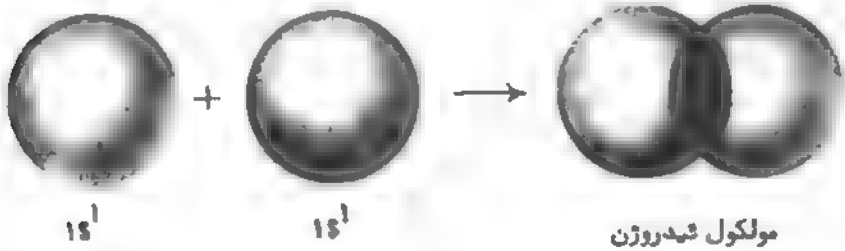
۱ - مقدار انرژی لازم برای شکستن دو اتم فلئوئور در مولکول F_2 انرژی شکست (Dissociation Energy) فلئوئور نیز نامیده میشود .

۲ - گاهی این مقدار انرژی را قدرت پیوند (Bond Strength) نیز می نامند .

میزان همپوشانی اربیتالها و اثر آن بر استحکام پیوند :

می‌دانیم که شکل اربیتال احتمال حضور الکترون را در ناحیه‌ای ارضاییان می‌کند. بنابراین با آگاهی از شکل اربیتالها و چگونگی همپوشانی آنها می‌توان پیشگویی‌هایی درباره خواص پیوند حاصل از آنها انجام داد .

مجدداً ساده‌ترین نوع پیوند را که میان اتم‌های هیدروژن صورت می‌گیرد مطابق شکل زیر در نظر می‌گیریم . همانطوریکه گفته شد ، احتمال حضور الکترونهای پیوند دهنده در منطقه میان دوهسته بیشتر است .



داشتمندان مقدار احتمال حضور را به‌طور کمی وبا استفاده ارقوانین ویریکی و ریاضی محاسبه

می‌کنند .

آنگاه برای ایجاد تصویر بهتر ، آنرا به‌صورت همپوشانی زیاد یا کم اربیتالها نشان می‌دهند .

مطابق شکل ، پیوند کووالانسی در ناحیه‌ای میان دو اتم هیدروژن که در آن احتمال حضور

الکترون بیشتر می‌باشد و ارمپوشانی اربیتالهای ۱s به وجود آمده است ، محکم می‌شود .

درمثل ساده فوق ، چون با اربیتالهای s کروی و متقارن سروکار داریم ، همواره یک‌نوع کیفیت

از لحاظ قرار گرفتن اتمها در کنار یکدیگر خواهیم داشت و تا زمانی که فاصله میان دوهسته (طول پیوند)

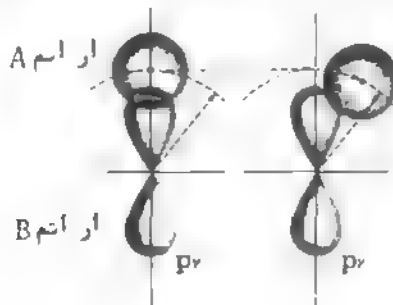
ثابت بماند ، میزان همپوشانی و استحکام پیوند نیز مشخص و ثابت است .

اگر در تشکیل پیوند کووالانسی اربیتال p شرکت داشته باشد شرایط دیگری مطرح می‌شود ،

زیرا احتمال حضور الکترون p در همه جهات اطراف هسته یکسان نیست . بنابراین میزان همپوشانی

اربیتالها که در پیوند شرکت می‌کنند مستقیماً تحت تأثیر موقعیت و جهت اربیتال p قرار می‌گیرد .

شکل زیر نوعی حالت فرضی از کووالانسی را میان الکترونهای s و p مطرح می‌سازد .



در سمت چپ ، اربیتال s مربوط به اتم A با اربیتال P_y از اتم B در امتداد محور y ها همپوشانی دارد. درست راست ، اربیتال s با همان فاصله با اربیتال P_y در حال همپوشانی است ولی این همپوشانی در امتداد مناسب برای اربیتال P_y نمی باشد . بدیهی است که در چنین شرایطی همپوشانی خیلی کمتر است و پیوند پایداری تشکیل نمی گردد .

پیوند کووالانسی و حالت های برانگیخته اتم

آزمایش نشان می دهد که دو عنصر بریلیم و بور که سرشته عناصر گروه های دوم و سوم جدول تناوبی هستند ، ترکیب های یونی معمولی ندارند . کلرید این دو عنصر در حالت مایع رساقای جریان الکتریسته نمی باشند. با این ترتیب در چنین شرایطی انتظار نداریم که اتم های هر یک از این دو عنصر ، الکترون های سطح خارجی خود را به اتم های کلداده و یون های Be^{2+} و B^{3+} را به وجود آورده باشند. به طور کلی ویژگی های کلرید بریلیم $BeCl_2$ و کلرید بور BCl_3 نشان دهنده ساختمان کووالانسی در آنها می باشد .

شکل زیر آرایش الکترونی این دو عنصر را نشان می دهد :

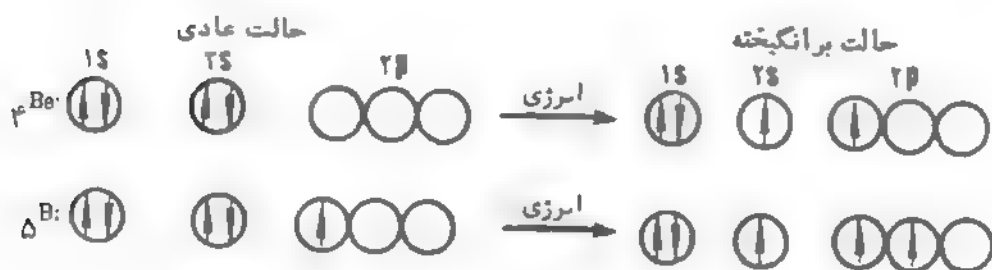


هر گاه درمدد باشیم که پیوند کووالانسی بریلیم و بور را با کتر توصیح دهیم ، دچار اشکال می شویم. زیرا Be اربیتال تك الکترونی جهت تشکیل پیوند با اربیتال های تك الکترونی کتر ندارد . B نیز فقط يك اربیتال تك الکترونی دارد .

برای حل این مشکل و توجیه سایر خواص $BeCl_2$ و BCl_3 ، دانشمندان فرضیه « حالت برانگیخته اتم » (Excited State) را پیشنهاد کرده اند . مطابق این فرضیه یکی از الکترون های جفت شده اربیتال $2s$ در بریلیم یا کسب مقداری انرژی برانگیخته می شود و به یکی از اربیتال های خالی $2p$ مثلا $2p_x$ منتقل می گردد (ارتقا از تراز انرژی $2s$ به تراز انرژی $2p$) . در حالت برانگیخته ، بریلیم دارای دو اربیتال تك الکترونی خواهد بود و به کمک آنها می تواند با دو اتم يك ظرفیتی مانند کتر ، دو پیوند تشکیل دهد .

اتم بور نیز با کسب مقداری انرژی به حالت برانگیخته می رسد که در آن یکی از الکترون های $2s$ به یکی از اربیتال های خالی $2p$ مثلا $2p_y$ منتقل می شود. در این حالت اتم بور دارای سه اربیتال تك الکترونی می شود که برای ترکیب با سه اتم يك ظرفیتی و تشکیل سه پیوند آماده می باشند.

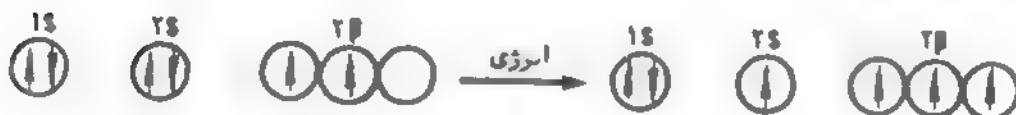
شکل زیر اتمهای بریلیم و بور را در حالت عادی و حالت برانگیخته نشان می‌دهد :



حالت برانگیخته در اتم کربن می‌دانیم که آرایش الکترونی اتم کربن چنین است :



چون در حالت عادی ظرفیت هر عنصر به تعداد اربیتالهای تك الکترونی آن بستگی دارد ، بنابراین به نظر می‌رسد که کربن باید دو ظرفیتی باشد . اگرچه به ندرت ترکیباتی شناخته شده است که کربن در آنها دارای ظرفیت ۲ است ، تقریباً کلیه ترکیبهای کربن چهار ظرفیتی هستند (مانند CH_4 و CCl_4) . برای اینکه کربن بتواند چهار ظرفیتی باشد یعنی بتواند چهار پیوند تشکیل دهد ، مطابق فرض حالت برانگیخته اتم ، یکی از الکترونهای موجود در اربیتال ۲s به اندازه کافی انرژی می‌گیرد و به اربیتال خالی ۲p منتقل می‌شود . در این حالت برانگیخته ، اتم کربن مطابق آرایش زیر دارای چهار اربیتال تك الکترونی است و می‌تواند به کمک آنها با چهار اتم يك ظرفیتی دیگر چهار پیوند تشکیل دهد .



اربیتالهای هیبرید و هیبریداسیون

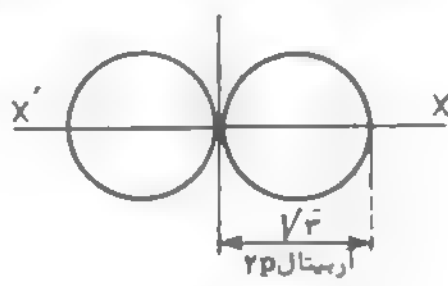
برای توجیه ماهیت پیوند میان بسیاری اتمها همچنین تفسیر ویان شکل مولکولی حاصل و خواص تجربی آن ، دانشمندان مدل یا فرضیه ابتکاری مناسبی به نام « هیبریداسیون اربیتالها » پیشنهاد کرده‌اند . برای رسیدن به این مدل به جاست که مجدداً مثالهای خود را از ترکیبهای بریلیم ، بور و کربن انتخاب کنیم .

الف - هیبریداسیون ارییتالها در مولکول $BeCl_2$ (هیبریداسیون sp) - دیدیم که انهای عنصر بریلیم هنگام نزدیک شدن به انهای کلر و پیوند یافتن با آنها، ابتدا باکسب مقداری انرژی، آرایش ارییتال خود را که در حالت عادی دارند از دست می دهند. پیدایش دو ارییتال تک الکترونی در این عنصر (یکی در $2s$ و دیگری در $2p$) هنگام برانگیخته شدن، امکان تشکیل دو پیوند $Be-Cl$ را در کلرید بریلیم فراهم می نماید.

تحقیق تجربی درباره مولکول $BeCl_2$ نشان می دهد که دو پیوند $Be-Cl$ در این مولکول از نظر استحکام و طول کاملاً یکسان بوده و هیچگونه تفاوتی میان آنها دیده نمی شود. در صورتیکه به خوبی می دانیم که الکترونها پویندی بریلیم که در تشکیل این دو پیوند شرکت کرده اند، یکی از نوع s و دیگری از نوع p بوده که از لحاظ شکل و تراز انرژی بایکدیگر متفاوت هستند. به یاد دارید که قبلاً چینی نتیجه گرفتیم که هر قدر دواریتال هنگام تشکیل پیوند بهتر بتوانند یکدیگر را بپوشانند، پیوند میان آنها محکم تر خواهد بود. حال شکل ارییتالهای s و p را مجدداً از نظر می گذاریم تا به تفاوت قدرت پوشاندگی آنها پی ببریم.



قدرت پوشاندگی ۱



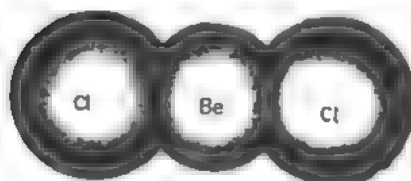
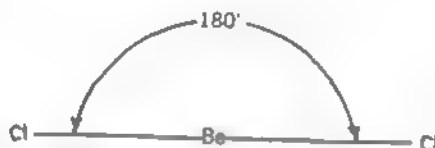
قدرت پوشاندگی $\frac{1}{2}\sqrt{3}$

ارییتال s به صورت اثر الکترونی کروی و متقارنی است که دور هسته (مبدأ محور مختصات در شکل) قرار گرفته و قدرت پوشاندگی آن در همه جهات یکسان است. ولی ارییتال p از دو کره تشکیل یافته که در مبدأ مختصات بر یکدیگر مماسند. در نتیجه اثر پوشاندگی «جهت داری» داشته به طوریکه این اثر در امتداد محور ارییتال (xx') بیشتر و در امتدادهای دیگر کمتر است. به طور کلی به علت آن که اثر الکترونی ارییتال $2p$ نسبت به هسته در فاصله دورتری از ارییتال $2s$ گسترده شده است، امکان همپوشانی آن با ارییتالهای انهای دیگر بیشتر است. معاصبه نشان می دهد که هرگاه قدرت پوشاندگی ارییتال $2s$ را برای تشکیل پیوند $Be-Cl$ فرض کنیم، قدرت پوشاندگی ارییتال $2p$ نسبت به آن $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ می شود.

حال اگر دواریتال تک الکترونی $2s$ و $2p_x$ با ارییتالهای تک الکترونی مربوط به دو اتم کلر همپوشانی کنند و دو پیوند به وجود آورند، این دو پیوند از نظر استحکام یکسان نخواهند بود ولی همانطوریکه گفته شد دو پیوند $Be-Cl$ از هر نظر بهم شباهت دارند و کوچکترین تفاوتی بین آنها

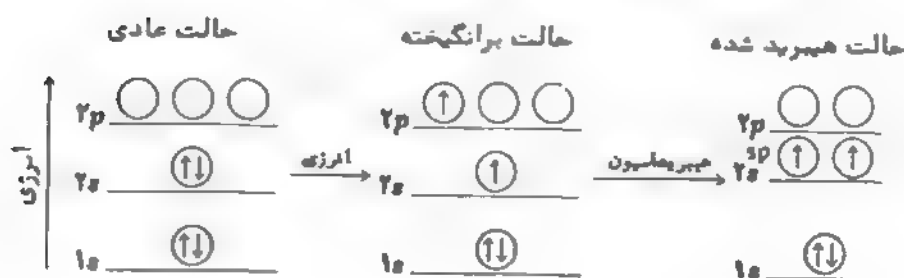
وجود ندارد. به علاوه، زاویه پیوندی $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ مطابق شکل زیر، 180° درجه است، یعنی مولکول کلرید بریلیم یک مولکول خطی است.

هرگاه فرض کنیم که اربیتالهای $2s$ و $2p$ بتوانند طوری پایکدیگر مخلوط شوند که از اختلاط آنها دو اربیتال جدید به وجود آید که از هر نظر به هم شباهت داشته باشند، اشکال بالا یعنی عدم تشابه پیوندهای $\text{Be}-\text{Cl}$ در کلرید بریلیم از بین خواهد رفت. بنابراین فرض می‌کنیم که از مخلوط شدن یک اربیتال $2s$ با یک اربیتال $2p$ ، دو اربیتال هیبرید (Hybrid Orbital) به دست می‌آید. آمیخته شدن چند اربیتال اتمی متفاوت و تولید چند اربیتال یکسان، هیبریداسیون نام دارد. در مورد کلرید بریلیم با هیبرید شدن اربیتالهای $2s$ و $2p$ ، اربیتالهای تازه‌ای به وجود می‌آید که از لحاظ انرژی و شکل یکسان بوده و هر یک را با علامت sp نشان می‌دهند. بدیهی است که هر یک از اربیتالهای sp در بریلیم دارای یک الکترون خواهد بود.



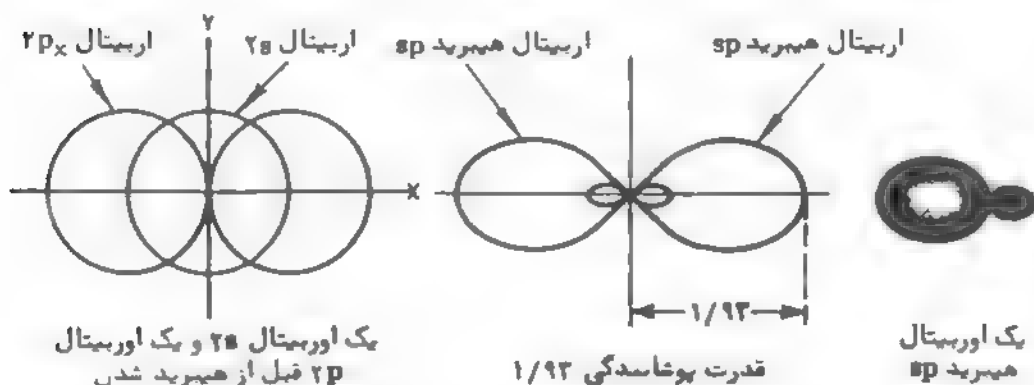
حاشیت هندسی مولکول خطی کلرید بریلیم با زاویه پیوندی 180° دو اسم کلر و اسم بریلیم هر سه روی یک خط قرار گرفته اند

خلاصه این تحولات در شکل زیر نشان داده شده است :



شکل زیر اریتهالهای sp را در مقام مقایسه با اریتهالهای اولیه تشکیل دهنده آنها (p و s)

نشان می‌دهد :



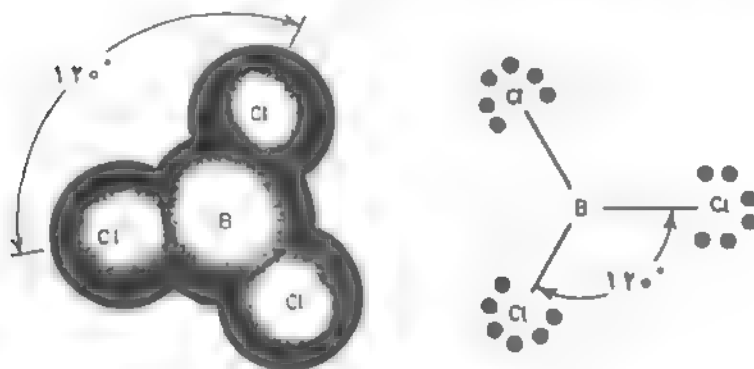
اریتهالهای هیبرید sp کنتخته‌تر از اریتهالهای خالص s و p هستند و بنابراین قدرت پوشاندگی آنها بیشتر است. یعنی بهتر می‌توانند اریتهالهای دیگر را بپوشانند و در نتیجه پیوندهای محکم‌تری تشکیل می‌دهند. انرژی حاصل از این همپوشانی بیش از انرژی لازم برای برانگیختن الکترون‌ها در اتم بریلیم و هیبرید کردن آنها می‌باشد. عملاً نیز تشکیل پیوند بین اتمهای کربن و اتمهای بریلیم گرم‌تر است. مسئله خطی بودن مولکول $BeCl_2$ نیز چنین توجیه می‌شود که دو اریتهال هیبرید sp از هر نظر مشابهند و محورهایشان یا یکدیگر زاویه‌ای برابر 180° درجه تشکیل می‌دهند. حال اگر این دو اریتهال با اریتهالهای تک‌الکترونی دو اتم کربن همپوشانی کنند و دویوند تشکیل دهند، پیوندهای تشکیل یافته دارای استحکام یکسان و زاویه پیوندی 180° درجه خواهند بود.

در پایان لازم به تذکر است که هیبریداسیون یک پدیده واقعی قابل مشاهده به شمار نمی‌رود بلکه مدل یا طرحی است که دانشمندان به کمک محاسبه و تلفیق برخی روابط ریاضی مربوط به اریتهالهای اتمی به آن رسیده‌اند تا به وسیله آن توانایی بررسی ساده و آسان بسیاری از خواص مولکول‌ها و شکل آنها را پیدا کنند.

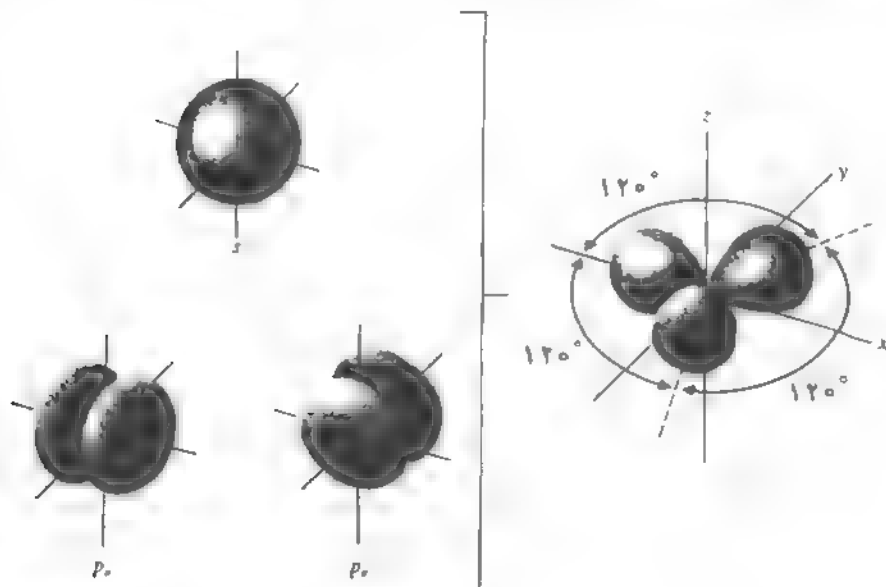
ب - هیبریداسیون در مولکول $BeCl_2$. هیبریداسیون sp^2 مشکلی را که برای اتم بریلیم و ترکیبهای آن مطرح کردیم، در مورد اتم بور و ترکیبهای آن نیز وجود دارد. درست است که وقتی اتم بور را به حالت برانگیخته در آوریم، دارای سه اریتهال تک‌الکترونی می‌شود و امکان سمتر فیتی بودن آن فراهم می‌گردد ولی باید توجه داشت که قدرت پوشاندگی یکی از آنها (اریتهال $2s$) با قدرت



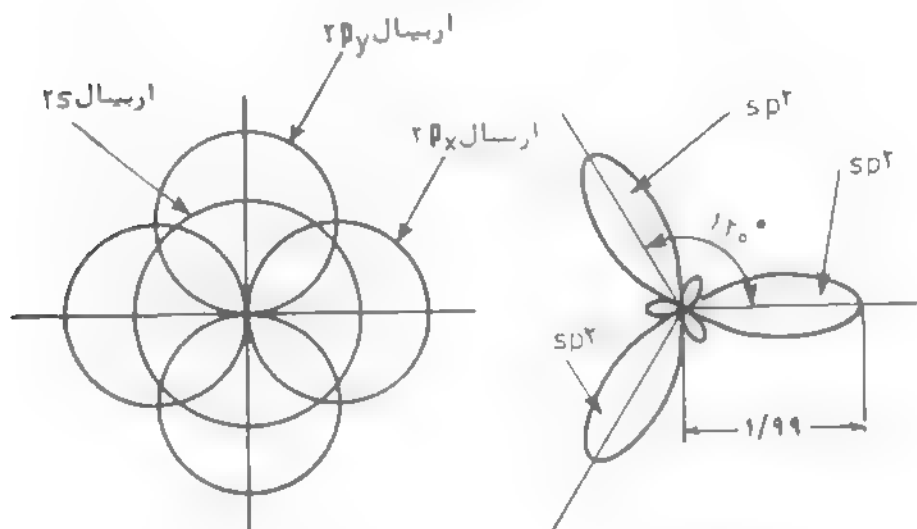
پوشاندگی دو اربیتال دیگر (اربیتالهای $2p_y$ و $2p_x$) تفاوت دارد و بنابراین نخواهند توانست سه پیوند کاملاً مشابه به وجود آورند. از طرف دیگر بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که سه پیوند $B-Cl$ در مولکول کلرید بور BCl_3 از هر نظر به یکدیگر شباهت دارند و تفاوتی میان آنها وجود ندارد. به علاوه کلرید بور مطابق شکل زیر یک مولکول مسطح است، یعنی سه اتم کربن و اتم بود همگی بر روی یک سطح قرار دارند و زاویه پیوندی یکسان به مقدار 120° میان هر سه پیوند وجود دارد. برای رفع این مشکل مجدداً از نظریه هیبریداسیون کمک می‌گیریم.



فرض می‌کنیم اربیتال $2s$ بتواند با دو اربیتال $2p_x$ و $2p_y$ آمیخته شود و سه اربیتال هیبرید sp^2 به وجود آورد. شکل عمومی این اربیتالها تا اندازه زیادی شبیه اربیتالهای sp می‌باشد ولی قدرت پوشاندگی آنها بیشتر (۱/۹۹) است.



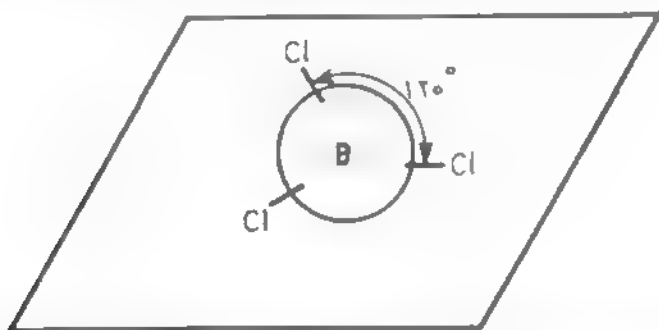
محاوره‌ای سه اربیتال هیبرید sp^2 همگی بر روی یک سطح قرار دارند و با یکدیگر زاویه 120° درجه تشکیل می‌دهند .



همایش یک اوربیتال $2s$ و دو
اوربیتال $2p$ قبل از هیبرید شدن

قدرت پوشاندگی $1/99$

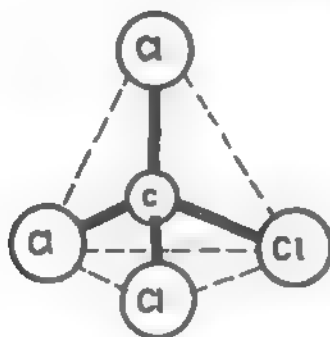
حال اگر این سه اربیتال sp^2 که هر یک دارای یک الکترون می‌باشد، با اربیتالهای تک‌الکترونی سه‌اتم‌کلر همپوشانی حاصل کنند ، سه پیوند کاملاً مشابه بین سه اتم‌کلر و یک اتم بور تشکیل می‌شود و همانطور که دیده شد یک مولکول مسطح با روایی پیوندی 120° به‌وجود می‌آید .



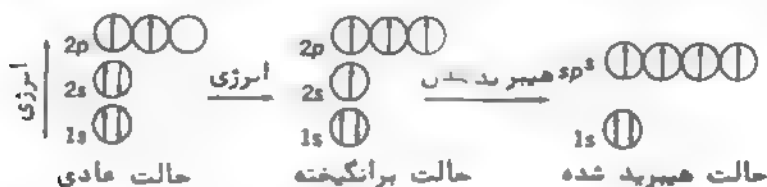
نمایش هندسی مولکول مسطح تری‌کلرید بور با زوایای پیوندی 120° . سه اتم‌کلر و اتم‌بور همگی بر روی یک سطح قرار دارند

پ - هیبریداسیون اربیتالها در مولکول CCl_4 (هیبریداسیون sp^3) - وقتی اتم‌کربن از حالت عادی به حالت برانگیخته می‌رسد، چهار اربیتال تک‌الکترونی پیدامی‌کند و بنابراین خواهدتوانست

که با چهار اتم يك طرفیتی دیگر چهار پیوند تشکیل دهد ولی در این مورد نیز اشکال قبلی مطرح می شود زیرا از چهار اربیتال تك الکترونی اتم کربن یکی از نوع s (اربیتال ۲s) و سه اربیتال دیگر از نوع ۲p (۲p_x، ۲p_y و ۲p_z) است و چون قدرت پوشاندگی اربیتال ۲s با قدرت پوشاندگی اربیتالهای ۲p تفاوت دارد، یکی از چهار پیوند تشکیل شده بر روی اتم کربن می بایستی از نظر استحکام با سه پیوند دیگر تفاوت داشته باشد. ولی وقتی خواص مولکول تراکلرید کربن را مورد توجه قرار می دهیم، خلاف این مطلب به ثبوت می رسد و این نتیجه به دست می آید که هر چهار پیوند دارای ویژگی های یکسان هستند. برای آن که چهار اتم کلر نسبت به کربن و نسبت به یکدیگر دارای موقعیت و ویژگی یکسان باشند، ایستی این مولکول را مطابق شکل زیر به صورت يك چهار وجهی در نظر گرفت. یعنی اتم کربن در مرکز يك چهار وجهی منتظم قرار گرفته و چهار اتم کلر، هر کدام يك گوشه از این چهار وجهی را اشغال می کنند.

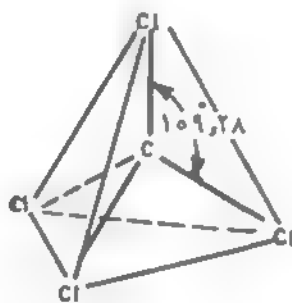
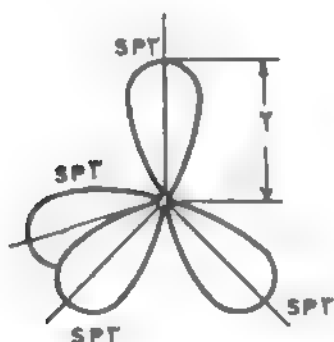
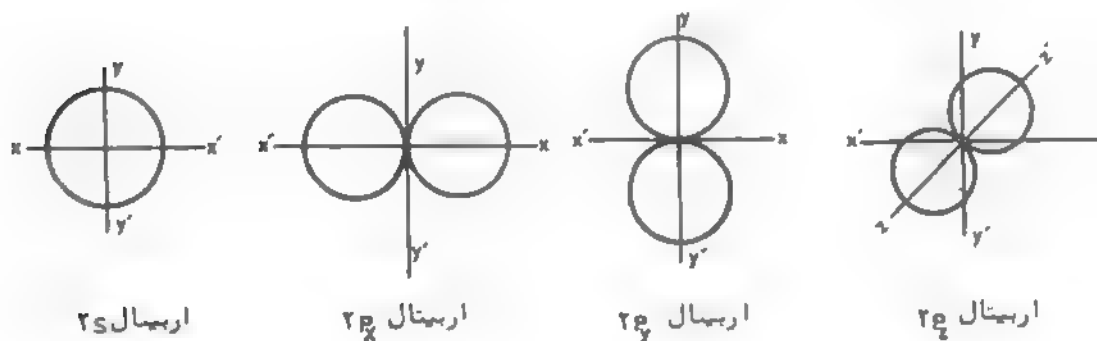


با وجود تفاوت قابل توجه الکترونگاتیوی میان اتمهای کلر و کربن در این مولکول قطبی بودن هریک از پیوندهای C-Cl، مولکول در مجموع خواص قطبی ندارد و این خود تأییدی بر شکل هندسی و متقارن آن می باشد. این بررسی ها می رساند که زوایای پیوندی در Cl-C-Cl مطابق آنچه در يك چهار وجهی منتظم دیده می شود برابر ۲۸°، ۱۰۹° است و هر چهار پیوند C-Cl در مولکول تراکلرید کربن از هر نظر بایکدیگر مشابهند و کوچکترین تفاوتی بین آنها به چشم نمی خورد. در اینجا نیز می توان فرض کرد که اربیتال ۲s می تواند با اربیتالهای ۲p_x، ۲p_y و ۲p_z هیبرید شود و از هیبریداسیون این چهار اربیتال، چهار اربیتال هیبرید sp³ به وجود می آید.



شکل عمومی این اربیتالها که هریک دارای يك الکترون می باشد، تا اندازه زیادی شبیه

اربیتالهای هیبرید sp و sp^2 است ولی قدرت پوشاندگی آنها کمی بیشتر است (۲). محورهای این چهار اربیتال با یکدیگر زوایایی برابر 28° ، 109° تشکیل می‌دهند. حال اگر این چهار اربیتال با اربیتالهای تک‌الکترونی چهاراتم‌کلر همپوشانی کند، چهار پیوند $C-Cl$ کاملاً مشابه تشکیل می‌شود و زوایای پیوندی $Cl-C-Cl$ نیز برابر 28° ، 109° خواهد بود.



زوایای پیوندی و طول پیوندها - نیروهای دافعه بین الکترونی

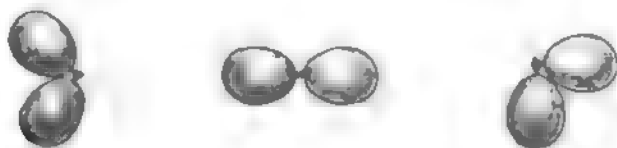
با استفاده از فرضیه هیریداسیون اربیتالهای اتمی، توانستیم مقدار زوایای پیوندی را برای کلرید بریلیم (زاویه 180°)، کلرید بور (زاویه 120°) و کلرید کربن (زاویه 28° ، 109°) پیش‌بینی کنیم. یکنواخت دیگر برای تأیید این فرضیه، استفاده از مفهوم نیروی دافعه میان جفت الکترونیهای پیوندی است. الکترون‌ها تحت تأثیر این نیروها میل دارند تا آنجا که امکان داشته باشد از یکدیگر فاصله بگیرند.

فعالیت عملی - برای نمایش شکل هندسی مولکول‌های توان از بادکنک باد شده برای نمایش ناحیه‌ای از فضا که به وسیله یک جفت الکترون اشغال شده است، استفاده نمود. در ابتدا بادکنکهای کوچک و نازک را به اندازه یکسان باد کنید. برای نمایش دادن مولکولها، با استفاده از یک رشته نخ، بادکنکها را طوری بیندید که تا آنجا که ممکن است به یکدیگر نزدیک باشند. در هر مورد بادکنکها

را روی پارچه شمی بکشید تا دارای بار الکتریکی شوند. آنگاه مجموعه آنها را طوری بگیرید که به راحتی آرایش مناسب خود را بگیرند (می‌توان هر مجموعه را از محل گره پایک دشته‌نخ آویزان کرد).

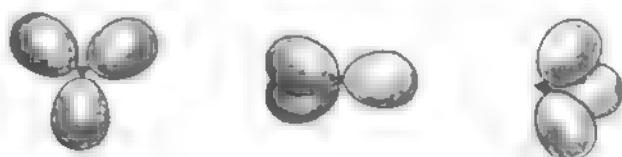
آرایش اول - دوابدکنک گره خورده : نمایی از دو جفت الکترون در اطراف یک هسته (مانند دو ارییتال هیبرید sp بریلیم که با دوابدکنک الکترونی از اتمهای کلر به صورت $BeCl_2$ درآمده است).

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی در جهت رسیدن به کدامیک از سه آرایش زیر است ؟



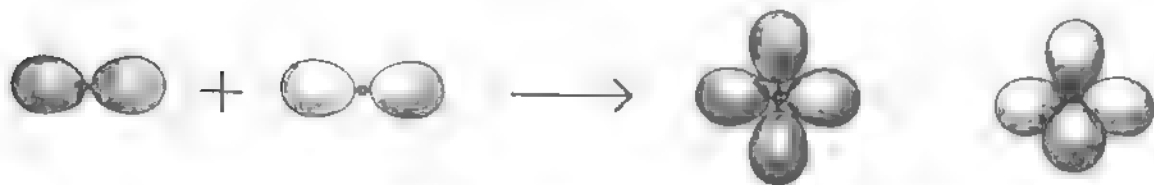
آرایش دوم - سه بادکنک گره خورده : نمایی از سه جفت الکترون در اطراف یک هسته (مانند سه ارییتال هیبرید sp^2 بور که با سه ارییتال $2p$ الکترونی از اتمهای کلر به صورت BCl_3 درآمده است).

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی در جهت رسیدن به کدامیک از سه آرایش زیر است ؟



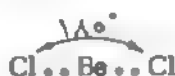
آرایش سوم - چهار بادکنک گره خورده : نمایی از چهار جفت الکترون در اطراف یک هسته (مانند چهار ارییتال هیبرید sp^3 کربن که با چهار ارییتال $2p$ الکترونی کلر یا هیدروژن به صورت CH_4 یا CCl_4 درآمده است).

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی در جهت رسیدن به کدامیک از دو آرایش زیر است ؟
به نظر شما در هر مورد ، زاویه میان محوره‌های دو بادکنک مجاور در چه حدود است ؟



همان‌طور که از فعالیت عملی نتیجه گرفتیم، دو اتم کلر به یک اتم بریلیم متصل است. به عبارت

دیگر فقط دوجفت الکترون پیوندی اتم بریلیم را احاطه کرده‌اند. دورترین فاصله برای این دوجفت الکترون موقعی فراهم می‌گردد که بین آنها يك زاویه 180° برقرار باشد.



به همین ترتیب، دورترین فاصله‌ای که سه جفت الکترون پیوندی می‌توانند در اطراف اتم بور در کلرید بور داشته باشند، موقعی است که بین آنها زاویه 120° برقرار باشد و فقط در این حالت است که نیروهای دافعه بین الکترونی به حداقل خود کاهش می‌یابد.

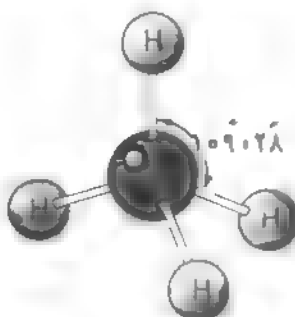


نیروهای دافعه بین الکترونی برای چهارجفت الکترون پیوندی در کلرید کربن موقعی به حداقل خود می‌رسند که مولکول آرایش چهار وجهی به خود بگیرد و در این حالت زوایای پیوندی برابر $109^\circ, 28'$ خواهد بود.

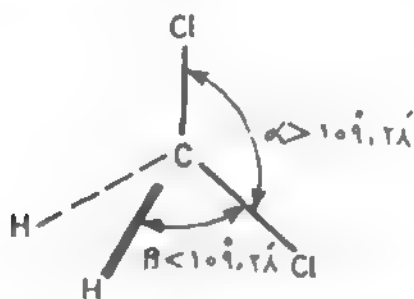


در ترکیبی مانند تتراکلرید کربن که در آن چهار اتم متصل به کربن مشابهند، کلیه زوایای پیوندی مساوی و برابر $109^\circ, 28'$ می‌باشند. مثلاً زوایای پیوندی در متان نیز که در آن چهار اتم هیدروژن به اتم کربن متصل باشند برابر $109^\circ, 28'$ است.

بدیهی است وقتی چهار اتم متصل به کربن مشابه نباشند، زوایای پیوندی کمی از مقدار معمولی خود منحرف می‌شوند. در مورد مشتقات متان، مقدار بعضی از این زوایا کمی برگزرا از $109^\circ, 28'$



وبسی دیگر کمی کوچکتر از $109^{\circ}, 28'$ هستند. به عنوان مثال ترکیب دی کلرومتان CH_2Cl_2 را ذکر می کنیم. در این ترکیب پیوندهای $\text{C}-\text{Cl}$ به صورت $\delta^+ - \delta^-$ قطبی هستند و بنابراین دو اتم کلر هم به خاطر اینکه حامل بار منفی می باشند و هم به علت حجم بزرگی که اشغال می کنند در صدد هستند تا آنجا که امکان داشته باشد از یکدیگر فاصله بگیرند.



بدین جهت زاویه پیوندی $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ قدری بزرگتر از $109^{\circ}, 28'$ خواهد بود. برعکس زوایای پیوندی $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ به علت نزدیک شدن اتمهای کلر (که اندکی بار منفی دارند) به اتمهای هیدروژن (که اندکی بار مثبت دارند) قدری کوچکتر از $109^{\circ}, 28'$ می باشد. پرسش - زاویه پیوندی $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ در این ترکیب قدری بزرگتر از $109^{\circ}, 28'$ می باشد چگونه آنرا توجیه می کنید؟

زوایای پیوندی در آب و آمونیاک :



بررسی تجربی ویژگیهای آب و آمونیاک نشان می دهد که مقدار زوایای پیوندی در

و $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ به ترتیب در حدود 105° و 107° درجه است. برای توجیه این واقعیتها می توان از مدل هیبریداسیون استفاده کرد.

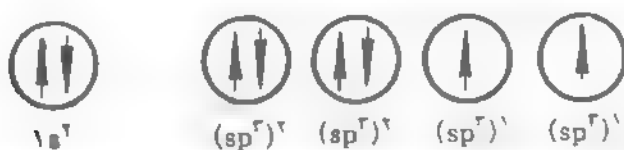
الف - بررسی زاویه پیوندی در متانول آب : آرایش الکترون اتم اکسیژن به صورت زیر نوشته می شود.



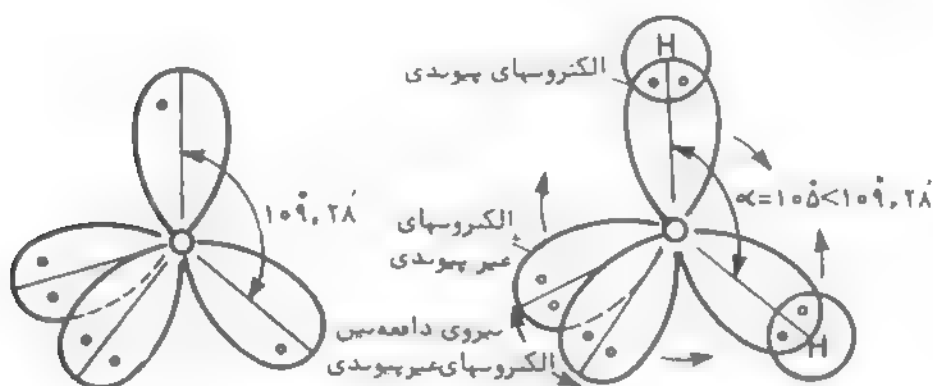
اگر فرض کنیم که اربیتال $2s$ بتواند با سه اربیتال $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$ مخلوط شود (مانند

هیبریداسیون sp^3 در مورد اتم کربن) چهار اربیتال هیبرید sp^3 کاملاً مشابه تشکیل می گردد.

ولی در مورد اتم اکسیژن دو اربیتال از اربیتالهای هیبرید sp^2 ، هریک دارای دو الکترون می باشد و دو اربیتال دیگر ، هریک یک الکترونی خواهند بود . در نتیجه این اربیتالهای هیبرید فقط با دو اتم یک طرفیتی دیگر ، مثلاً دو اتم هیدروژن ، دپیوند تشکیل می دهند. آرایش الکترونی اتم اکسیژن در حالت هیبریداسیون sp^2 به صورت زیر نوشته می شود .



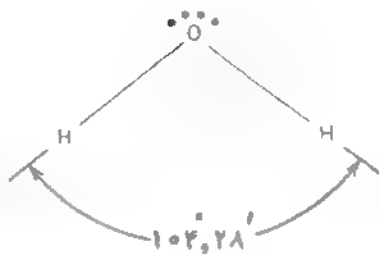
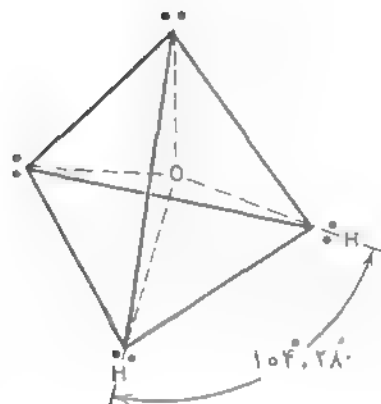
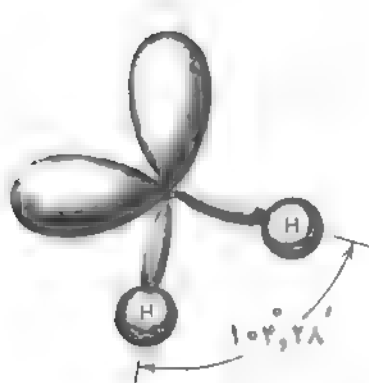
شکل زیر اربیتالهای چهارگانه sp^2 اکسیژن را قبل از پیوند یافتن با هیدروژنها و بعد از آن نشان می دهد .



همان طور که در شکل نشان داده شده است ، زوایای پیوندی برای اربیتالهای sp^2 در مورد اکسیژن نیز 109.28° است ولی دوجفت الکترون غیر پیوندی بر روی اکسیژن باقی می ماندند که در تشکیل پیوند O - H شرکت نمی کنند و دو اربیتال sp^2 را اشغال می نمایند .

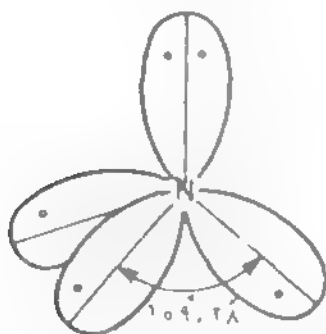
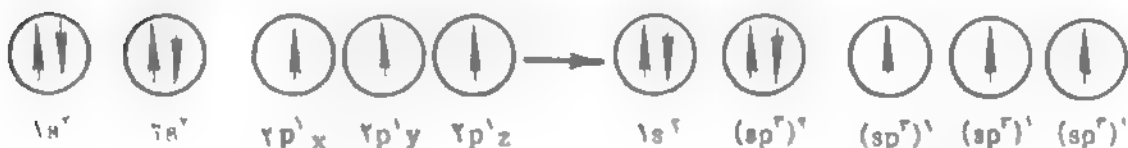
چون جفت الکترونهاى پیوندی مستقیماً تحت تأثیر دوهسته قرار می گیرند ، تحرك کمتری دارند و فضای کوچتری اشغال می کنند. در صورتیکه جفت الکترونهاى غیر پیوندی بیشتر تحت تأثیر یک هسته بوده و از این رو آزادی تحرك بیشتری دارند و فضای بزرگتری را اشغال می کنند. نیروی دافعه نسبتاً زیاد میان الکترونهاى غیر پیوندی باعث افزایش فاصله میان آنها شده و در نتیجه آنها را به الکترونهاى پیوندی نزدیکتر می نماید . با این ترتیب انتظار داریم که جفت الکترونهاى پیوندی

در دو پیوند (O - H) ، مطابق شکل بالای صفحه بعد اندکی به یکدیگر نزدیک شوند و از مقدار 109.28° کمتر گردند . همانطوریکه در ابتدا گفته شد ، شواهد تجربی نیز نشان می دهد که این زاویه در حدود 105° است .

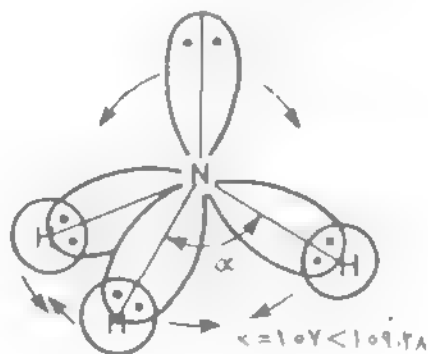


پ - بررسی زاویه پیوندی در مولکول آمونیاک : اگر برای اتم نیتروژن در آمونیاک نیز فقط

هیبریداسیون sp^3 در نظر گرفته شود، مقدار زاویه H-N-H پیش‌بینی شده باید 109.28° باشد. آرایش الکترونی اتم نیتروژن در حالت عادی و حالت هیبریداسیون sp^3 به‌قرار زیر است.

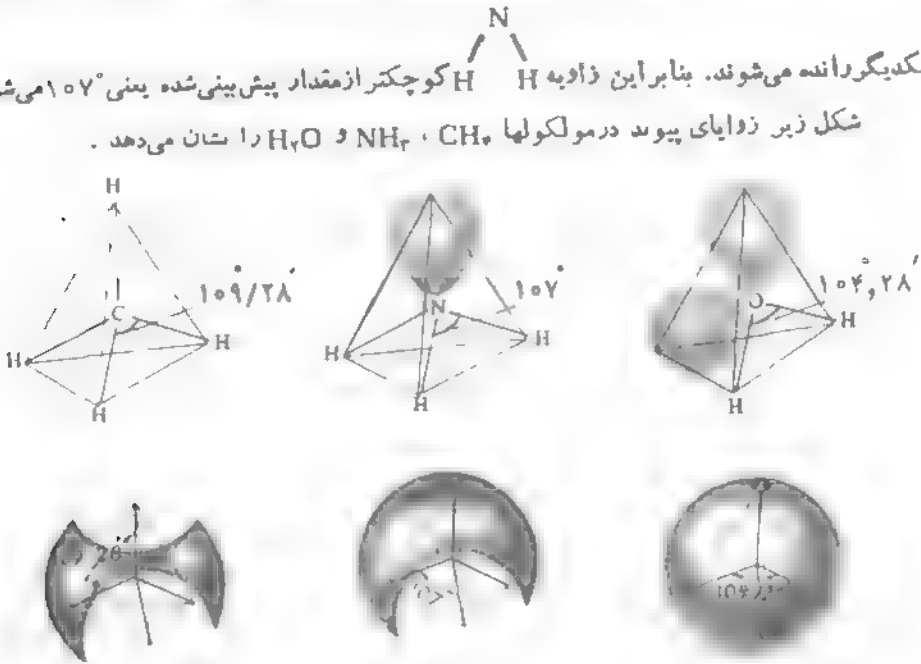


چهار اوربیتال هیبرید sp^3 برای اتم نیتروژن



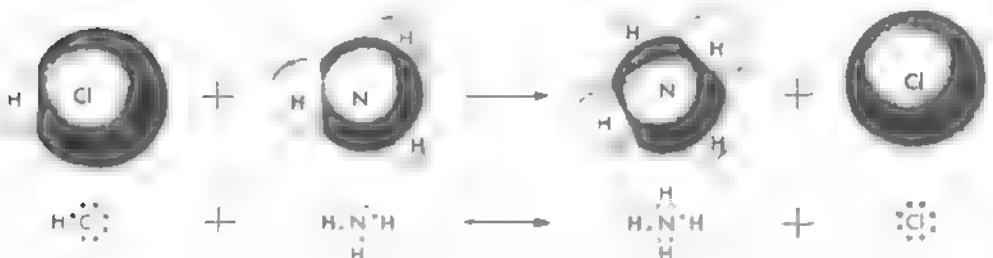
امونیاک

همانطور که ملاحظه می‌شود، در اینجا نیتروژن دو الکترونی sp^3 (جفت الکترون غیر پیوندی) و سه اربیتال تک الکترونی sp^3 وجود دارد که می‌توانند با سه اتم یک طرفیتی مانند نیتروژن سه پیوند تشکیل دهند ولی چون نیروی دافعه‌ای از طرف جفت الکترون غیر پیوندی بر الکترونها پیوندی وارد می‌شود، الکترونها پیوندی و در نتیجه پیوندهای N-H قندی به سمت یکدیگر انده می‌شوند. بنابراین زاویه H-N-H کوچکتر از مقدار پیش‌بینی شده یعنی 109° می‌شود. شکل زیر زوایای پیوند در مولکولها CH_4 ، NH_3 و H_2O را نشان می‌دهد.



پیوند در NH_4^+

می‌دانیم که در مولکول آمونیاک اتم نیتروژن دارای یک جفت الکترونی است که در پیوندی اتمهای نیتروژن شرکت ننموده است. این جفت الکترون در شرایط مناسب می‌تواند در اختیار اربیتال خالی s مربوط به یون نیتروژن مثبت (پروتون) قرار بگیرد و آن را پر کند.



در اینجا می‌توانیم ببینیم که اتم نیتروژن جفت الکترون غیر پیوندی خود را در اختیار پروتون قرار

می‌دهد، خود نیز از آن استفاده می‌کند. به عبارت دیگر نیتروژن به وسیله جفت الکترون غیر پیوندی خود، پیوند تازه‌ای با پروتون به وجود می‌آورد که حاصل آن پیدایش یون آمونیم NH_4^+ است. بدیهی است که با پیدایش این یون که شامل چهار پیوند یکسان N-H است، دیگر نمی‌توان میان جفت الکترونیهای چهار گانه موجود در اطراف نیتروژن تفاوتی قائل شد و آنها را از یکدیگر تشخیص داد. به یاد دارید که چنین پیوندی که در آن جفت الکترون پیوندی کلاً به وسیله یکی از دو اتم تأمین می‌گردد پیوند داتیو (Dative Bond) نام دارد.

بررسی - می‌دانید که از حل کردن HCl در آب یون هیدرونیوم H_3O^+ پدید می‌آید. چگونگی پیدایش این یون و نوع پیوند را در آن مشخص کنید.

پیوند یونی (Ionic Bond)

می‌دانید که واکنش میان فلز کدداخته سدیم با گاز کلر بسیار شدید است و همراه با آزاد شدن مقدار زیادی انرژی صورت می‌گیرد. همچنین تجربیات قبلی شما درباره الکترولیز نمک طعام و محلول آن نشان داد که این ماده از یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلرید به وجود آمده است. با بررسی ویژگیهای ساختمانی اتمهای سدیم و کلر می‌توان واقعیتهای بالا را توجیه کرد.

نخستین انرژی یونیزاسیون سدیم کم و برابر ۱۱۸ کیلوکالری بر مول است، در صورتیکه این انرژی برای کلر زیاد و معادل ۲۹۷ کیلوکالری بر مول می‌باشد. با این ترتیب می‌توان قبول کرد که اتم سدیم به آسانی آمادگی از دست دادن الکترون و تبدیل شدن به یون مثبت را دارد که در نتیجه آرایش الکترونی گاز بی اثر قبل از خود را پیدا می‌کند.

کلر نیز تحت تأثیر جاذبه شدید هسته خود، این الکترون را می‌گیرد و به یون منفی تبدیل می‌گردد و به آرایش الکترونی و پایدار گاز بی اثر بعد از خود می‌رسد. در حقیقت چنین توجیهی بیان کننده آخرین حد دور شدن الکترون پیوندی از اتم سدیم و نزدیک شدن آن به اتم کلر است (آخرین حد قطبی شدن) به همین دلیل مطابق فرمولهای زیر می‌توان صحبت از انتقال کامل الکترون از اتمی به اتم دیگر نمود



آرایش گاز آرگون آرایش گاز نئون

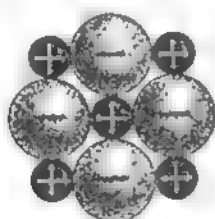
و یا بطور ماده ، الکترون‌های ظرفیت را مورد توجه قرار می‌دهیم



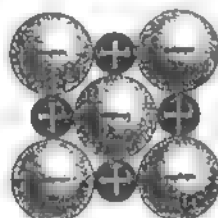
نیروی جاذبه الکتریکی میان یون‌های دارای بارهای الکتریکی غیرهمنام پیوند یونی پدید می‌آورد. انرژی زیاد آزاد شده در واکنش بین این دو عنصر نشان می‌دهد که ترکیب یونی حاصل نسبت به مواد اولیه در سطح انرژی پائین‌تر و پایدارتری است.

در مولکول‌های قطبی، معمولاً خصلت یونی پیوند هنگامی آشکارتر می‌گردد که الکترون‌های پیوندی به نسبت قابل ملاحظه‌ای به یکی از اتم‌ها نزدیکتر شوند.

هرچیزه کوچک از یک جامد یونی مانند نمک طعام ، همانطوریکه در شکل زیر دیده می‌شود ،



لایه دوم



لایه اول

شامل ردیف‌هایی از یون‌های مثبت و منفی است که به‌طور یک‌دفعه در میان کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و یک شبکه بلورین پدید می‌آورند . بدیهی است که آرایش یونها در جامد یونی حاصل طوری صورت می‌گیرد که نیروهای جاذبه میان یون‌های غیرهمنام به حداکثر و نیروهای دافعه میان یون‌های همنام به حداقل خود برسد . چنین آرایشی که همراه با آزاد شدن مقدار نسبتاً زیادی انرژی و رسیدن به سطح انرژی پائین‌تر و بالاخره فراهم شدن پایداری بیشتر در بلور است جامد یونی را به وجود می‌آورد.

مهمترین عواملی که روی خواص جامدهای یونی اثر می‌گذارد ، شعاع یونها و بار الکتریکی آنها می‌باشد .

۶- نیروهای میان مولکولی

پیوندهای کووالانسی و یونی مورد بررسی ما دارای انرژی نسبتاً زیادی هستند و شکستن آنها مستلزم صرف مقداری انرژی در حدود ۳۵ تا ۱۳۵ کیلوکالری بر مول می‌باشد. در این پیوندها نوعی همبستگی میان اربیتال‌های نیمه پر وجود دارد و اربیتال خالی یک اتم به وسیله الکترون‌های اتم دیگر اشغال می‌شود . این پیوندها میان اتم‌های تشکیل دهنده یک مولکول به وجود می‌آید.

در این بحث سر و کار ما با نوع دیگری از پیوندها و نیروهاست که بین مولکول‌های حاصل

ایجاد می شوند و از لحاظ انرژی خیلی ضعیفتر هستند و به نام پیوند هیدروژنی و نیروی واندروالی معروف می باشند.

الف - پیوند هیدروژنی

همانطور که می دانید پیوند هیدروژنی در مولکولهای موجود می آید که در آنها هیدروژن به يك عنصر الکترون گاتیو قوی با حجم كوچك متصل است. فلوئور و اكسیژن و نیتروژن كه به ترتیب دارای الکترون گاتیوی ۳ ، ۵/۳ و ۳ می باشند ، توانائی تشكيل پیوند هیدروژنی را در ترکیه های هیدروژنی خود (NH_3 ، H_2O ، HF) داشته ، نیروهای حاذبه الکتروستاتيك كامل توجهی میان مولكولها به وجود می آورند .



شكل بالا پیوند هیدروژنی را میان جفت الکترونها ی غیر پیوندی اكسیژن مربوط به يك مولكول آب با هیدروژن مولكول مجاور نشان می دهد.

فعالیت - با استفاده از شكل فوق به پرسشهای زیر پاسخ دهید .

- ۱- پیوند اتم هیدروژن با اتم اكسیژن در يك مولكول آب از چه نوع است؟
- ۲- بررسی شكل بوان كند كه هر مولكول آب حداكثر می تواند با چند مولكول مجاور پیوند هیدروژنی به وجود آورد ؟

۳- آیا پیوند هیدروژنی میر مانند پیوند كوالاسی از مشاركت الکترونی اربیتال اتم هیدروژن با اربیتال اتم اكسیژن همسایه به وجود می آید ؟

۴- هرگاه نیروهای جاذبه مربوط به پیوند هیدروژنی میان مولكولهای آب را نادیده بگیریم ، آیا انتظار داریم كه دمای جوش آب كمتر یا بیشتر از 100°C باشد ؟ چرا ؟

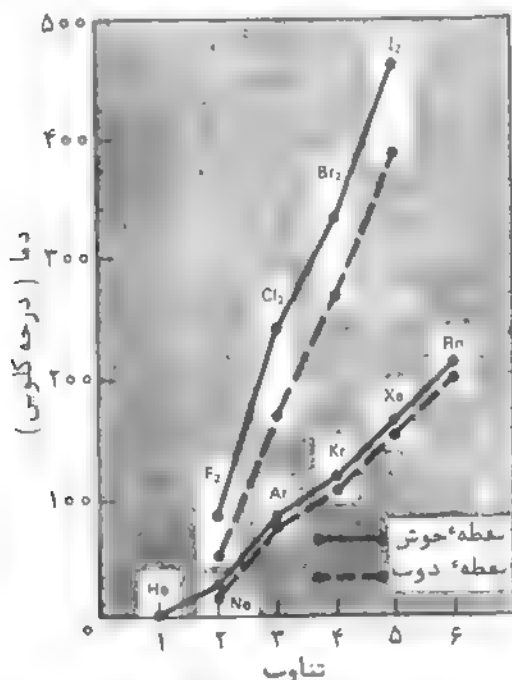
۵- میزان انرژی پیوند هیدروژنی در حدود ۲ تا ۱۰ كيلو كالری می باشد به طرئها هكدام گرم كردن آب كداميك از دو پیوند هیدروژنی و كوالاسی ر دتر شكسته می شود ؟

ب - نیروهای واندروالی

برای توجیه علت مایع وجامد شدن گازهای بی اثر همچنین گد رهایی كه مولكول آنها غیر قطبی است (مانند CO_2 و Cl_2 و CH_4) ، از وجود نیروهای واندروالی میان مولكولهای آنها

استفاده می‌شود. همانطوریکه ارساله‌ای قبل می‌داید، این نیروها نتیجه پیدایش دو قطبی‌های موقت ضعیف در آنها یا مولکولها می‌باشد. جامدهایی چون گوگرد و فسفر نیر که با اندک حرارتی مایع می‌شوند جره این دسته ارمواد هستند و همراه با گروه گازهای بی اثر و هالوژنها در حالت جامد نام جامدهای مولکولی را به خود می‌گیرند.

شکل الف نشان می‌دهد که با بزرگتر شدن مولکولها و افزایش تعداد الکترونها در آنها بر میزان نقطه‌های دوب و جوش کارهای بی اثر و هالوژنها افزوده می‌گردد. چرا؟



الف

شکل ب نیز عناصری از جدول تناوبی را نشان می‌دهد که آنها یا مولکولهای آنها به وسیله نیروهای واندروالسی به یکدیگر می‌پیوندند، و حالت مایع یا حالت جامد مولکولی به وجود می‌آورند.

انرژی لازم برای غلبه بر نیروهای واندروالی کم و معمولاً از ۳ کیلوکالری برمول تجاوز نمی‌کند به همین دلیل دیده می‌شود که انرژی لازم برای تبخیر فلوئور مایع و یا ذوب شدن گوگرد خیلی کم است.

پرسش - هرگاه بدانید که گرمای تحویر مولی فلوئور مایع $5/8$ کیلوکالری برمول و گرمای تفکیک مولی آن ۳۷ کیلوکالری برمول است، تعیین کنید کدامیک از این انرژیها صرف غلبه بر نیروهای واندروالی و کدامیک صرف درهم شکنی پیوند کووالانسی شود.

پرسش و تعریف

۱- بطور کلی چه شرایطی سبب می‌شوند که پیوند میان دو اتم مطابق یکی از موارد زیر باشد ؟

الف- پیوند غیر قطبی

ب- پیوند یونی

ج- پیوند کووالانسی قطبی

۲- در MgF_2 ، NF_3 ، انتظار چه نوع پیوندی دارید ؟ چرا ؟

۳- به سری CH_4 ، CH_3Cl ، CH_2Cl_2 و CCl_4 که همگی ساختمان چهاروجهی دارند ، توجه کنید . درجه مواردی ، مولکول قطبی و درجه مواردی غیر قطبی است ؟

۴- چنانچه عددهای اتمی عناصر A ، B ، C و D به ترتیب ۶ ، ۹ ، ۱۵ و ۱۱ باشد ، فرمول ماده‌ای را که احتمالاً از ترکیب دو عنصر زیر تشکیل می‌شود ، بنویسید . در هر مورد تبیین کنید که ترکیب حاصل قطبی یا غیر قطبی است ؟

ج- B با B

الف- B با D

د- C با C

ب- A با B

۵- ترتیب صعودی نقطه‌های ذوب مواد زیر را که دارای کلر هستند پیش‌گویی کنید $NaCl$ ، Cl_2 و CCl_4 . مبنای پیش‌گویی خود را در هر مورد توضیح دهید .

۶- چرا دواتم H مولکول H_2 پدید می‌آورند ولی دواتم He با یکدیگر ترکیب نمی‌شوند ؟

۷- مواد زیر را بر اساس کاهش صلت یونی پیوند مرتب کنید . (ارجاع دول الکتروننگاتیوی استفاده کنید) .
 CaO ، $RbBr$ ، BaO ، LiI

۸- چرا جامدهای مولکولی نقطه ذوب پایین دارند ؟

۹- چرا آب و فلوئورید لیدروژن به طور غیرعادی ، نقطه جوش بالایی دارند ؟

۱۰- آیا تفاوتی میان مفهوم دو عبارت زیر وجود دارد ؟ توضیح دهید .

الف- مولکول دارای پیوندهای قطبی است .

ب- مولکول قطبی است .

۱۱- منظور از اریثال هیدرید چیست ؟

۱۲- شکل مولکولهای sp^3 ، sp^2 و sp می باشد رسم و با یکدیگر مقایسه کنید .

۱۳- با وجود این که بنروز ، کربن و اکسیژن همگی اریثالهای هیدرید sp^2 پدید می آورند ، چرا NH_3 و H_2O قطبی و CH_4 غیرقطبی است ؟

۱۴- هریک از عبارتهای زیرتوصیفی برای برخی مولکولها است . عبارتها را بهدقت بحوانید و در

کنار هریک ، دوحرف که نماینده دونوع مولکول است بنویسید.

الف- BeF_2

ب- CH_4

ج- H_2O

د- NH_3

- پیوند قطبی دارد ولی مولکول آن قطبی نیست .

- مولکول آن دارای مرکز تقارن است.

- مولکول آن قطبی است

- زاویه میان دو پیوند در مولکول کمتر از $109^\circ 28'$ است .

- پیوند لیدروژنی تشکیل می دهد .

۱۵- مشخصات مواد زیر را بهدقت بحوانید و پرسشهای مربوط به آنها را پاسخ دهید ،

فلوئورید لیدروژن (HF) مایع در حدود $20^\circ C$ می جوشد . کلرید پتاسیم (KCl) جامد است .

متان (CH_4) گازی است که تحت فشار زیاد و در دماهای پایین مایع می شود . روبریدیم (Rb) کاملاً

چکش خوار است و به خوبی رسانای جریان برق می باشد

الف- در کدام يك از مواد نامبرده پیوند لیدروژنی وجود دارد ؟

ب- به نظر شما نقطه ذوب کدام يك از همه بالاتر است ؟

ج- کدام يك فقط در حالت مذاب رسانای جریان برق است ؟

د- کدام يك گرمای تبخیر مولی کمتر دارد ؟ (يك مول آن کمترین گرما را برای تبدیل

به حالت گازی مصرف می کند.)

ه- ذره های کدام يك فقط با نیروهای واندروالسی به هم می پیوندند ؟

۱۶- می توان خواص کلی زیر را برای گروه های غیرفلزی در نظر گرفت . در هر مورد با ذکر يك مثال ،

حالت را بیان کنید .

۱- اتمهای این عناصر برای رسیدن به آرایش گادهای بی اثر ، معمولاً الکترون می گیرند .

۲- اتمهای عناصر غیرفلزی معمولاً به وسیله پیوند کووالانسی با یکدیگر می پیوندند .

۳- پیوند غیرفلزها با فلزها اغلب خصلت یونی دارد .

۴- الکترونکاتیوی غیرفلزها نسبتاً زیاد است .

۵- در شرایط معمولی ، بسیاری از غیرفلزها گازی شکل بوده و یا می توان آنها را به آسانی به

حالت گازی تبدیل کرد .

۶- غیر فلزها معمولا در عمل الکترولیز در قطب مثبت آزاد می‌شوند.

۷- اغلب غیر فلزها با گذر دوزن ترکیب می‌شوند و در بسیاری موارد مولکول قطبی پدید می‌آورند.

۱۷- جدول زیر را بخوانید و به پرسشهای مربوط پاسخ دهید :

| ماده | رسانای الکتریکی | نقطه ذوب °C | نقطه جوش °C | اثر حرارت بر آن (در هوا) |
|------|--|----------------|----------------|--|
| A | در حالت جامد و مایع رسانای خوبی است. | ۹۷ | ۸۸۹ | می‌سوزد و نوعی اکسید پدید می‌آورد که محلول آن در آب خاصیت بازی دارد |
| B | رسانا نیست | ۱۱۳ | ۲۲۲ | می‌سوزد و نوعی اکسید پدید می‌آورد که محلول آن در آب خاصیت اسیدی دارد |
| C | رسانا نیست | ۵ | ۸۰ | می‌سوزد. در فشارات حاصل از سوختن آن گازی وجود دارد که آب آهک را کدر می‌کند |
| D | در حالت جامد رسانا نیست در حالت مذاب رسانای خوبی است | ۸۰۰ | ۱۴۱۳ | ذوب می‌شود ماده جدیدی به وجود نمی‌آید. |

۱- کدام يك از این مواد در شرایط معمولی مایع است ؟

۲- کدام در آب جوش ، می‌جوشد ؟

۳- کدام يك در دماي زيادی از تغییرات دما ، به صورت مایع باقی می‌ماند ؟

۴- کدام يك فلز است ؟

۵- کدام يك احتمالا غیر فلز است ؟

۶- کدام يك دارای عنصر کربن است ؟

۷- کدام يك ممکن است کلرید سدیم باشد ؟

۸- کدام يك در هوا اضافه وزن پیدای کند ؟

۹- کدام يك احتمالا گوگرد است ؟

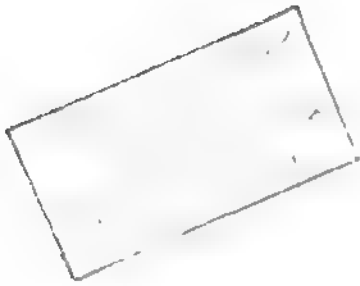
۱۸- کداميك از آرایشهای الکترونی زیر با حالت برانگیخته اتم مطابقت دارد ؟

الف- $1s^2 2s^2 2p^2$

ب- $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1 3p^1$

پ- $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$

فصل دوم



غیر فلزها

۱- پیش گفتار :

در سال گذشته ، فلزات را عناصری دانستید که خارجی ترین تراز الکترونی اغلب آنها از نوع s می باشد^۱ که می تواند یک یا حداکثر دو الکترون داشته باشد . فلزات به طور کلی از نظر شیمیایی تمایل دارند که با از دست دادن الکترون به آرایش الکترونی پایدار گازهای بی اثر برسند . غیر فلزها نیز که الکترونها ی بیشتری در سطح انرژی خارجی دارند و اربیتالهای تراز p آنها در حال پر شدن است ، از راه گرفتن الکترون و تولید یون منفی و بسا مشارکت به آرایش الکترونی پایدار گازهای بی اثر می رسند .

از سال دوم به یاد دارید که غیر فلزها در حالت جامد برخلاف فلزها مدول شکننده بوده و رسانای الکتریسته نیستند و از نظر شیمیایی اکسید آنها خواص اسیدی دارد . همچنین در سال دوم دیدید که در هر گروه از جدول تناوبی از بالا به پائین خاصیت فلزی زیادتر شده و خاصیت غیر فلزی کاهش می یابد . به همین علت در بیشتر گروه های غیر فلزی که در این فصل بررسی خواهیم کرد ، عناصر پائین خانواده تا اندازه ای خاصیت فلزی نشان می دهند .

عناصر گروه هفتم - هالوژنها

۲- بررسی عمومی

این گروه شامل فلوئور ، کلر ، برم ، ید و استاتین می باشد . از شیمی سال دوم به یاد دارید که این عناصر غیر فلزاتی هستند با فعالیت شیمیایی زیاد که آنها را هالوژن (ساز) می نامند . هالوژنها به دلیل فعالیت شیمیایی زیادی که دارند ، در طبیعت فقط به صورت ترکیب یافت می شوند . هالوژنها به حالت آزاد اغلب سمی و خطرناک هستند در صورتی که ترکیبات آنها در ناآمین سلامت و

۱- به یاد دارید که عناصر گروه دوم که در اربیتال p سمت الکترون دارند اغلب خاصیت

آمفوتری نشان می دهند .

رواه انسان نقش مهمی دارند . به عنوان مثال مایع فراری که برای ایجاد سرما در موتور یخچال مورد استفاده است و فریون نام دارد و بعضی از پلاستیکها از ترکیبات فلوئور می باشند. نمک طعام ، بسیاری از حشره کشها مانند D.D.T. ، مواد رنگبر ، برخی از مواد اسیدی و بعضی از پلاستیکها مانند P.V.C. دارای کلر هستند. در فیلم عکاسی و برخی از داروهای آرام بخش از ترکیبات برم استفاده شده است. بالاخره نیروکسین ، ترکیب ید داری است که از غده تیروئید ترشح می شود و در بسیاری از اعمال حیاتی نقش مهمی دارد .

برخی از خاصه های هالوژنها را در برنامه سال دوم بررسی کرده اید. با استفاده از جدول زیر می توان برخی خواص این عناصر را توجه کرد :

جدول مشخصات هالوژنها

| فلوئور F | کلر Cl | برم Br | ید I | |
|--------------|-----------------|--------------|--------------|--|
| ۹ | ۱۷ | ۳۵ | ۵۳ | عدد اتمی |
| زرد | زرد مایل به سبز | قرمز قهوه ای | بنفش | رنگ در حالت گازی |
| گاز | گاز | مایع | جامد | حالت فیزیکی در شرایط عادی |
| $-2s^2 2p^5$ | $-3s^2 3p^5$ | $-4s^2 4p^5$ | $-5s^2 5p^5$ | آرایش الکترونی در خارجی ترین سطح انرژی |
| ۴۰۱ | ۲۹۷ | ۲۷۳ | ۲۴۱ | نخستین انرژی یونیزاسیون Kcal/mole |
| ۴ | ۳ | ۲/۸ | ۲/۵ | الکترونگاتیوی |
| ۰/۷۲ | ۰/۹۹ | ۱/۱۴ | ۱/۲۳ | شمار اتمی (A°) |
| ۱/۲۳ | ۱/۸۱ | ۱/۹۶ | ۲/۲۰ | شمار یونی (A°) |
| -۲۳۳ | -۱۰۲ | -۷/۳ | ۱۱۳ | نقطه ذوب $^\circ C$ |
| -۱۸۸ | -۳۴/۶ | ۵۸ | ۱۸۳ | نقطه جوش $^\circ C$ |
| -۲/۸۷ | -۱/۲۶ | -۱/۰۶ | -۰/۵۳ | پتانسیل اکسیداسیون E° |

این مقادیر برای نیمه واکنش $X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$ (اکسیداسیون یون هالید) می باشد .

بررسی جدول و توجه برخی تغییرات منظم و خواص هالوژنها - مقایسه آرایش الکترونی خارجی‌ترین سطح انرژی هالوژنها نشان می‌دهد که هر یک از این عناصر يك الكترون کمتر از گاز بی‌اثر بعدی خود دارد. به همین دلیل هالوژنها آمادگی زیادی برای دریافت يك الكترون و تشکیل یون هالید (هالوژنید) دارند.

پرسش ۱- با استفاده از جدول تناوبی گاز بی‌اثر بعد هر يك از هالوژنها را مشخص کرده، آرایش الکترونی آن را رسم کنید.

الکترون‌نگاتیوی زیاد و آسانی تبدیل اتم‌های هالوژن (X) به یون هالید (\bar{X}) را می‌توان به کم بودن شعاع اتمی این عناصر ربط داد.

چنان که در جدول ملاحظه می‌شود، تمایل اتم‌های هالوژن به جذب الکترون و تشکیل یون هالید با زیاد شدن عدد اتمی کم می‌شود.

پرسش ۲- جدول صفحه قبل نشان می‌دهد که با زیاد شدن عدد اتمی، شعاع اتمی بهر افزایش می‌یابد.

آیا می‌توانید علت این افزایش را بیان کنید؟ چه دلیلی می‌توان برای کم شدن الکترون‌نگاتیوی این عناصر از فلوئور تا ید بیان کرد؟ چه دلیلی می‌توان برای کاهش تدریجی انرژی یونیزاسیون ارائه داد؟ چرا نقطه جوش و نقطه ذوب هالوژنها از فلوئور تا ید افزایش می‌یابد؟

پرسش ۳- اکسید شدن یون یدید و تبدیل آن به ید آسانتر است یا اکسید شدن یون کلرید و تبدیل آن به کلر؟ چرا پتانسیل اکسیداسیون یون هالید (\bar{X}) با زیاد شدن عدد اتمی افزایش می‌یابد؟

پرسش ۴- از سال دوم به یاد دارید که فعالیت شیمیایی هالوژنها با زیاد شدن حرم اتمی کم می‌شود. چگونه تغییرات E° در جدول این موضوع را تأیید می‌کند؟

پرسش ۵- از واکنش‌های زیر هر يك را که انجام پذیر است، تکمیل و موازنه کنید. در هر مورد علت انجام پذیر بودن و یا انجام پذیر نبودن واکنش را ذکر کنید:



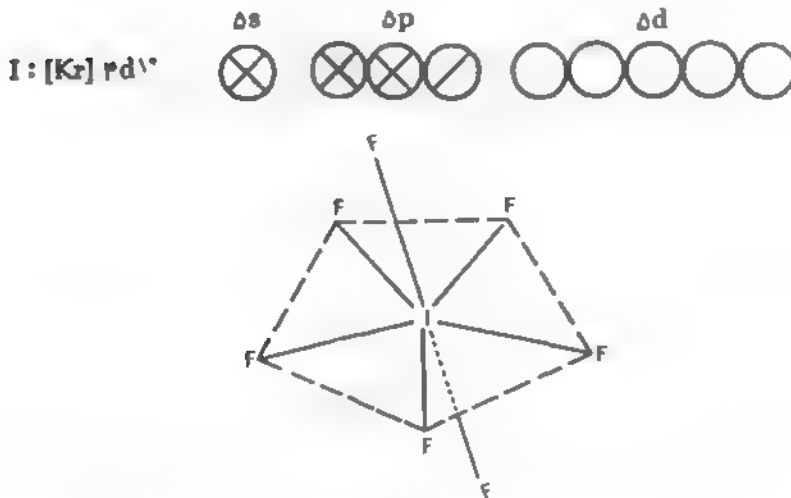
پرسش ۶- با توجه به اطلاعات داده شده در جدول و استفاده از خصوصیات تناوبی عناصر آیا می‌توانید پیشگویی‌هایی درباره حالت فیزیکی، انرژی یونیزاسیون، الکترون‌نگاتیوی و نقطه ذوب

استاتین انجام دهید ؟

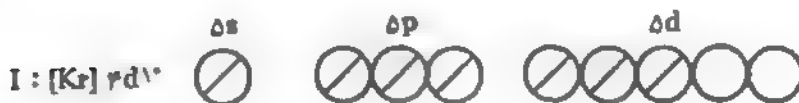
می‌دانید که هر چه تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر بیشتر باشد ، پیوند میان آنها خصلت یونی بیشتری دارد . هالوژها به علت دارا بودن الکترونگاتیوی زیاد با بسیاری از فلزها می‌توانند نمکهای دوتایی (هالید فلزی) با خصلت یونی تولید کنند .

فعالیت ۹- با مراجعه به جدول الکترونگاتیوی (ضمیمه آخر کتاب) چند نمک هالید را مثال برنید که خصلت یونی آنها زیاد باشد (برای مثال تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر آن از ۲ بیشتر باشد) .
 کلسیم و برم و ید می‌توانند با عنصرهای الکترونگاتیو تر از خود مانند اکسیژن و فلوئور ترکیب شوند و تولید ترکیبهای کووالانسی بنمایند . مثلاً ید با فلوئور می‌تواند ترکیبی به فرمول IF_7 (هپتافلوئورید ید) تولید نماید. با توجه به آرایش الکترونی ید ($[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$) ، این عنصر برای آن که بتواند هفت ظرفیتی شود باید سه اریئنال از اریئنالهای خالی $5d$ خود را نیز مورد استفاده قرار دهد . شکل زیر این مطلب را به خوبی توضیح می‌دهد :

آرایش الکترونی ید در حالت عادی بصورت زیر است :



می‌دانید که در بعضی شرایط عناصر می‌توانند با گرفتن مقدار کمی انرژی ، الکترونهای خود را به اریئنالهای خالی نزدیک منتقل کنند. این حالت را اصطلاحاً حالت تحریک شده یا برانگیخته می‌نامند. آرایش الکترونی ید را در حالت تحریک شده می‌توان بصورت زیر نوشت :



هالیت ۳- ید علاوه بر هینافلوئورید ید می تواند پنتافلوئورید ید (IF_5) و تریفلوئورید ید (IF_3) و مونو فلوئورید ید (IF) نیز تولید کند. آرایش الکترونی ید را هنگام تشکیل این ترکیبات معین کنید و توضیح دهید که در هر مورد چند اریتمال σ در تشکیل پیوند شرکت می کند .
پوشش - توضیح دهید که چرا فلورور بر خلاف عنصرهای دیگر خانواده خود نمی تواند
عدهای اکسیداسیون $+1$ ، $+3$ ، $+5$ و $+7$ داشته باشد ؟

۳- تهیه و برخی خواص کلر

می دانیم که هالوژنها در طبیعت به صورت یون هالید در هالیدهای فلزی وجود دارند . برای آزاد کردن آنها از این ترکیبات، باید یون هالید (X^-) را اکسید کرد تا اتمهای هالوژن آزاد شده بتوانند با یکدیگر ترکیب شوند و تولید مولکول دواتمی (X_2) بنمایند . اکسیداسیون یون هالید ممکن است به وسیله مواد شیمیایی یا الکتریسته صورت گیرد . مثلاً برای تهیه کلر در آزمایشگاه می توان از اثر محلول اسید کلریدیک غلیظ بر دی اکسید منگنز استفاده کرد . در این واکنش علاوه بر کلر ، آب و کلرید منگنز (II) نیز تولید می شود .

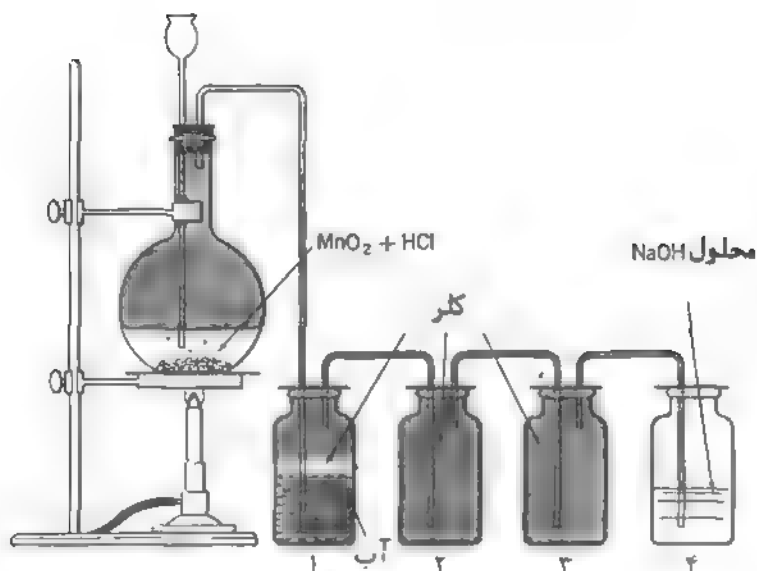
تعریف - معادله شیمیایی واکنش اثر اسید کلریدیک بر دی اکسید منگنز را نوشته و با مشخص کردن عنصرهای اکسید شده و احیا شده و محاسبه تغییر درجه اکسیداسیون آنها ، معادله واکنش را موازنه کنید .

چنان که می دانید کلر را در صنعت از الکترولیز محلول نمک طعام بدست می آورند.

آزمایش - (این آزمایش به وسیله دیر و به کمک دوش از دانش آموزان انجام می گیرد.)
توجه - چنان که در سال دوم گفته شد گاز کلر بسیار سمی است و نباید آنرا به بینی و دهان خود نزدیک کنیم . هر گاه بر حسب اتفاق اندکی از آن تنفس شده، بوئیدن پنبه آغشته به محلول آمونیاک می تواند اثر آنرا تا اندازه ای از بین ببرد .

ابرار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل منحنی بعد، محلول غلیظ اسید کلریدیک ، دی اکسید منگنز، دستگاه را مطابق شکل سوار کرده و اسید کلریدیک را کم کم بر دی اکسید منگنز اثر دهید.

در شیفته شماره ۱ مقداری گاز کلر در آب حل می شود و آب کلر به دست می آید. مازاد کلر در شیفته های شماره ۲ و ۳ جمع آوری می گردد . محلول سود موجود در شیفته شماره ۴ نیز باقیمانده گاز کلر را جذب می کند و مانع پراکنده شدن آن در فضای اطاق و آلودگی هوا می گردد .



دستگاه تهیه و جمع آوری گاز کلر از اثر اسید کلریدریک بر دی اکسید منگنز

تمرین ۱- سود و کلر طبق واکنش زیر بر یکدیگر اثر می کنند و محلولی تولید می کنند که در تجارت به نام آب واول معروف است :



در واکنش فوق چه عنصری اکسید و چه عنصری احیا شده است ؟

تمرین ۲- راه ساده تر تهیه گاز کلر در آزمایشگاه اثر دادن محلول غلیظ اسید کلریدریک بر پرمنگنات پتاسیم است. محصولات دیگر این واکنش، کلرید پتاسیم، کلرید منگنز (II) و آب است. معادله واکنش را نوشته و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون آن را موازنه کنید :



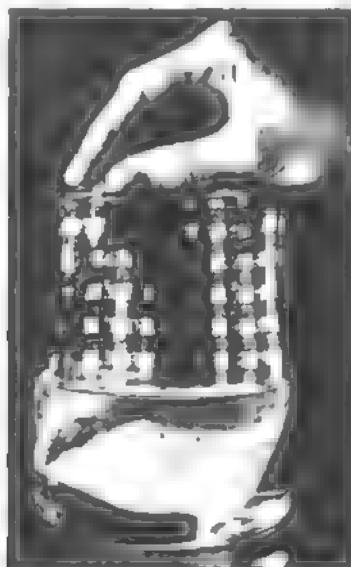
آزمایشهایی با کلر - در سال دوم با برخی خواص کلر آشنا شدید . اکنون با استفاده از گاز کلر جمع آوری شده در شیشه های شماره ۲ و محلول آب کلر به دست آمده در شیشه شماره ۱ می توانید آزمایشهای زیر را انجام دهید و گزارش کار آزمایشها را همراه با پاسخ پرسشهای موجود در متن کتاب ، در دفترچه آزمایشگاه خود بنویسید .

ابزار و مواد مورد نیاز - لوله آزمایش ، دستگاه تهیه هیدروژن ، نخ یا پارچه دنگی ، سیم نازک آهنی ، فلز سدیم ، شمع معمولی ، کاغذ تورنسل ، محلول نیترات نقره ، کلرید کلسیم ، گاز کلر و محلول آن (برای برگردن لوله های کوچک آزمایش از گاز کلر ، می توانید آنها را به جای شیشه شماره ۱ در دستگاه تهیه کلر قرار دهید) .

آزمایش ۱- يك لوله آزمایش كوچك را از گاز كلر پر کرده و اندکی آب (تقریباً تا ارتفاع

يك سانتيمتر) در آن بریزید. دهانه لوله را با شست خود بگیرید و به شدت تکان دهید. آیا احساس می کنید که شست شما اندکی به درون لوله کشیده می شود ؟ چه نتیجه ای از این آزمایش می گیرید ؟
آیا گاز کلر در آب محلول است ؟

آزمایش ۲- يك تکه پارچه رنگی را خیس کنید و در لوله گاز کلر وارد کنید دهانه لوله را با يك چوب پنبه ببندید و بگذارید در حدود ۵ دقیقه به حال خود باقی بماند . پارچه چه تغییری کرده است، چه نتیجه ای می گیرید ؟



رنگبری پارچه نخی به وسیله
کلر موجود در آب ژاول

آزمایش ۳- يك سر سیم نازك آهنی را با گیره تکه داشته و سر دیگر آن را روی شعله گذاشته کنید و فوراً در لوله آزمایش محتوی گاز کلر وارد کنید. آیا واکنشی انجام می گیرد؟ این واکنش گرمازا یا گرماگیر است؟ اگر ماده تولید شده در این آزمایش را کلرید آهن (III) بدانیم معادله واکنش را بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون آنرا موازنه کنید :

..... → +

در این لوله آزمایش اندکی آب بریزید و کمی آنرا تکان دهید، محلول به دست آمده چه رنگی

دارد ؟

آزمایش ۴- يك تکه کوچک سدیم را روی يك قطعه پنبه نسوز (توری پنبه نسوز) قرار دهید و به كمك شعله آن را گرم کنید تا ذوب شود و يك لوله آزمایش محتوی گاز کلر را به سرعت روی آن برگردانید ، معادله واکنش انجام شده را بنویسید .

..... → +

آزمایش ۵- گاز هیدروژن را که از لوله یاریکی بیرون می آید شعله ور کنید (با طرز تهیه

تبدیل در سالهای گذشته آشنا شده‌اید) و در يك اوله آزمایش پر اگاز کلر وارد کنید . آب، ساه خاموش می‌شود؛ چرا؟ پس از پایان آزمایش ، يك کاغذ تورنسل خیس را جلوی دهانه اوله آزمایش بگیرید. چه تغییری مشاهده می‌کنید؟ معادله واکنش را بنویسید :



۴- تهیه و خواص سایر هالوژنها

هرگاه محلول هريك از اسیدهای هالوژن‌دار در دسترس باشد می‌توانیم مانند آنچه در مورد کلر عمل کردیم ، اسید هالوژن‌دار را بريك اكسيدكننده مناسب اثر دهیم و به هالوژن مورد نظر برسیم. در عمل به جای اسید هالوژن‌دار از مخلوط اسید سولفوريك غلیظ و يك هالید استفاده می‌کنند. تهیه فلوئور با این روش ممكن نیست فقط از راه الكترولیز می‌توان آب را به دست آورد . تهیه عمومی هالوژنها را می‌توان با واکنش زیر نشان داد :



پرش ۱- با مراجعه به جدول پتانسیل اكسیداسیون استاندارد (صمیمه آخر کتاب) توضیح دهید چرا تهیه فلوئور ، كمك مواد اكسيدكننده باروش بالا عملی نیست .

فلوئور و ترکیبات آن - فلوئورگاری است بسیار سمی که در صنعت آنرا از الكترولیز محلولی که ارجح کردن فلوئورید پتاسیم در فلوئورید تیدروژن مایع بدست آمده است تهیه می‌کنند . (فرمول این محلول را به صورت KF ، HF یا KHF_2 نشان می‌دهند) .

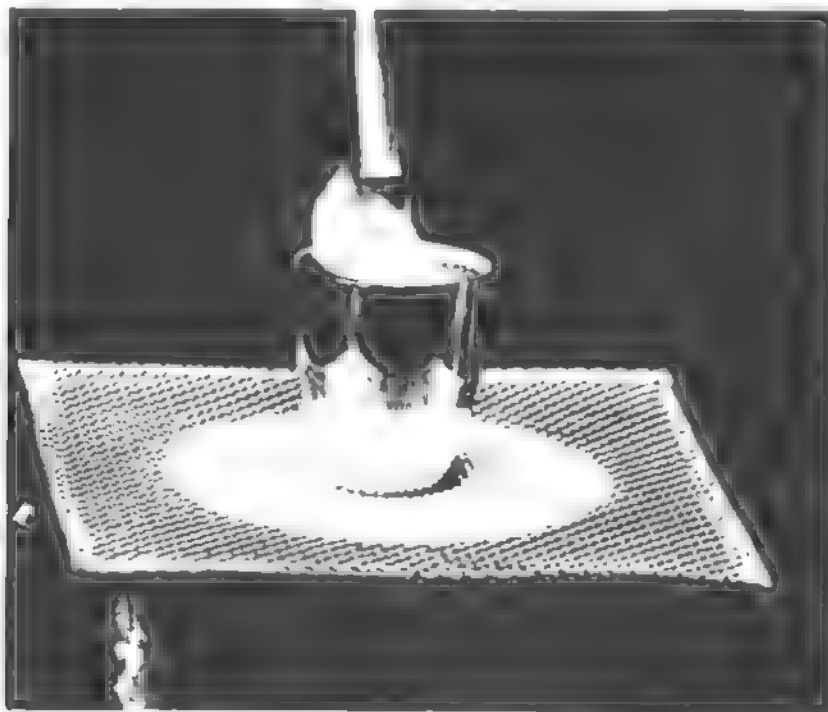
پرش ۲- با استفاده از جدول پتانسیل اكسیداسیون استاندارد و مفهوم رقابت مواد برای الكترون دهی بگوئید که چرا نمی‌توان از الكترولیز محلول فلوئورید تیدروژن در آب، گاز فلوئور تهیه کرد ؛ واکنشهای الكترولیز محلول فلوئورید تیدروژن در آب را بنویسید و محصولات عمل را نام ببرید .

امروزه فلوئور در صنعت به صورتهای گوناگون به کار می‌رود. فرئونها (مانند CF_4) که مواد بی اثری هستند در موتور یخچالها به عنوان سردکننده مصرف می‌شوند . همچنین از این مواد در مواد گوناگون به عنوان حامل مواد در اسپری ها (Spray) مانند حشره کشها ، رنگها ، کفهای ریش تراشی و فیکساتور مو ، استفاده می‌کنند. از آنجاکه این گونه مواد در طبیعت از بین نمی‌روند و به وسیله هیچ باکتری تجزیه نمی‌شوند، جزء مواد آلوده کننده محیط زیست به شمار می‌روند. هم اکنون توصیه‌هایی به عمل آمده است که از مصرف آنها در اسپری ها خودداری شود . تفلون (Teflon) نوعی پلاستیک مقاوم در مقابل حرارت است که به صورت پوشش نازکی روی ظروف آشپزخانه به کار می‌رود و از زنگ زدن آنها جلوگیری می‌کند . این ماده ترکیبی از کربن و فلوئور می‌باشد که

می‌توان فرمول آن را به صورت $\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ (-\text{C}-)_{\text{n}} \\ | \\ \text{F} \end{array}$ نمایش داد.

فعالیت شیمیایی فلوئور خیلی بیشتر از کلر است. مثلاً در مورد کلر دیدیم که در آب حل می‌شود و واکنش شدیدی صورت نمی‌گیرد (واکنش انجام شده سریع نیست) ولی اگر گاز فلوئور را در آب وارد کنیم مطابق شکل شعله‌ور می‌شود.

واکنش انجام یافته را می‌توان به صورت زیر نوشت:



برم و ترکیبات آن - در صنعت برم را به وسیله وارد کردن گاز کلر در آب دریا به دست می‌آورند. برم در آب دریا به صورت یون برمید وجود دارد.



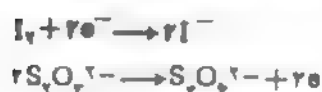
تقریباً از هر چهارده تن آب دریا یک کیلو گرم برم به دست می‌آید. قیمت عمده برم برای تهیه برمید اتیلن ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) به کار می‌رود. این ماده را به بنزین اتومبیل می‌افزایند تا هنگام

سوحش سرب در موتور مایع تشکیل رسوب ترکیبات سرب در موتور اتومبیل گردد^۱ (به یاد دارید که برای به-دوری سرب به آن ترکیبی به نام تترا اتیل سرب $[(C_4H_9)_4Pb]$ اضافه می‌کنند).

ید و یدوتری - ید به عنوان ضد عفونی کننده (تتورید ، محلول ید در الکل است) ، و به مقدار کم همراه نمک طعام به صورت یدید سدیم (نمک طبی یددار در حدود ۵/۵۲ درصد یدید سدیم همراه دارد) مصرف می‌شود. ترشحات غده تیروئید (تیروکسین) ترکیب یدداری است که در فعالیت سلولهای بدن نقش مهمی دارد. کمبود ید در غذای انسان باعث بیماری گواتر می‌شود.

یدوتری - چون نیمه واکنش $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ با $E^\circ = 0.53$ - در میانهای جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد قرار دارد می‌تواند به عنوان اکسید کننده و احیا کننده عمل کند. یعنی یون یدید می‌تواند با از دست دادن الکترون به اکسید کننده‌های پائینتر از خود در جدول E° آنها را احیا کند. با افترا احیا کنندگی یون I^- در واکنش $I_2 + 2Cl^- \rightarrow 2I^- + Cl_2$ آشنا هستیم. برعکس ید قادر است که الکترون از احیا کننده‌های بالاتر از خود بگیرد و آنها را اکسید نماید. مثال آشنای این واکنش نیز ترکیب ید با پودر آلومینیم است:

آمادگی ید برای مبادله الکترون، مبنای یک سلسله سنجشهای آزمایشگاهی است که یدوتری نامیده می‌شوند. یدوتری معمولاً به سنجشهایی گفته می‌شود که در آن یک ماده اکسید کننده از یک محلول یدید پتاسیم ، ید آزاد می‌کند و ید آزاد شده را معمولاً در مجاورت چسب نشاسته یا یک محلول دارای غلظت معین از تیوسولفات سدیم می‌سنجند. احیای ید و اکسید شدن یون تیوسولفات طبق نیمه واکنشهای زیر صورت می‌گیرد:



از جمع دو نیمه واکنش بالا ، واکنش موازنه شده زیر به دست می‌آید:



نهمین - مقداری یدید پتاسیم را در آب حل کرده و اندکی اسید سولفوریک افزوده ایم . سپس چند قطره چسب نشاسته ریخته و مقدار کافی محلول پراکسید پتروژن اضافه کرده ایم . برای بی‌رنگ کردن محلول آبی رنگ حاصل ۱۰۰cc محلول تیوسولفات سدیم دسی نرمال مصرف شده است . تعیین کنید وزن یدید پتاسیم اولیه را .

۱ - نتیجه این عمل را می‌توان بر مید سرب ($PbBr_2$) دانست که همراه گازهای حاصل از سوختن بنزین دوهوا پراکنده شده باعث آلودگی هوا می‌گردد. به نظر می‌رسد که انسان ترجیح داده است ، ترکیبات سرب در بدن او رسوب کند ولی در موتور اتومبیل رسوب نکند.

۵- هالیدهای یدروژن

برای تهیه هالیدهای کلروفلوئور می‌توان از ترکیب مستقیم هالوژن و یدروژن استفاده کرد،



مثلاً برای تهیه کلرید یدروژن از همین روش استفاده می‌کنند :



روش دیگر تهیه این هالیدها اثر اسیدسولفوریک بر هالیدهای فلزی است :



تمرین ۱- شکل دستگاه مناسبی را رسم کنید که بتوان در آن از اثر اسیدسولفوریک بر نمک

طعام ، کلرید یدروژن تهیه کرد . واکنش لازم را بنویسید .

تمرین ۲- جدول زیر نقطه جوش هالیدهای یدروژن را نشان می‌دهد

| فرمول هالید یدروژن | HF | HCl | HBr | HI |
|--------------------|------|-------|-------|-------|
| نقطه جوش (°C) | ۱۹/۲ | -۸۵/۱ | -۶۶/۷ | -۳۵/۲ |

دماهای جوش را به درجه کلوین تبدیل کنید و نمودار تغییرات نقطه جوش این هالیدها را

بر حسب عدد اتمی هالوژن رسم کنید . علت نظم ویی نظمی به دست آمده در نمودار را توجیه کنید .

آزمایشهای مختلف نشان داده است که میانگین جرم مولکولی گاز فلوئورید یدروژن در

دمای معمولی در حدود ۵۵ است . چون جرم مولکولی HF برابر ۲۰ است ، پس باید قبول

کرد که فلوئورید یدروژن در حالت گازی به صورت مولکولهای H_2F_2 و H_4F_4 به نسبت مساوی

است . در این مورد جرم مولکولی آنها به ترتیب ۴۰ و ۶۰ می‌شود . این مطلب می‌رساند که حتی

در حالت گازی ، بین مولکولهای HF پیوند یدروژنی وجود دارد .

تمرین ۳- آزمایشهای مربوط به فلوئورید یدروژن مایع نشان می‌دهد که جرم مولکولی آن

در حدود ۱۲۰ است . تعیین کنید در حالت مایع چند مولکول HF با پیوند یدروژنی بهم پیوسته اند؟

۶- یدر اسیدهای هالوژن دار

از عمل کردن هالیدهای یدروژن در آب محلولهایی به دست می‌آیند که - اهمیت اسیدی دارند.

در سال گذشته با چگونگی حل شدن و یونیزه شدن گاز کلرید یدروژن در آب آشنا شدید و درخواست

اسید کلریدریک به اندازه کافی آگاهی دارید . محلول اسید فلوئوریدریک تنها اسیدی است

که می‌تواند بر شیشه اثر کند . ماده اساسی مهم در ساختمان شیشه SiO_2 (سیلیس یا دی اکسید سیلیسیم)

۱- فرمول شیشه را معمولاً به صورت $6SiO_2, CaO, M_2O$ می‌نویسند که M یک فلز

قلیائی است .

می باشد. واکنش اثر اسید فلئوریدریک بر سیلیس را می توان به صورت زیر نوشت:



برای نگهداری اسید فلئوریدریک از ظروفی که پوشش تفلونی دارند استفاده می کنند

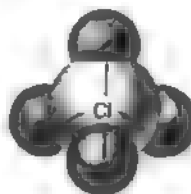
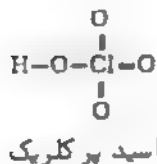
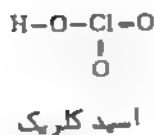
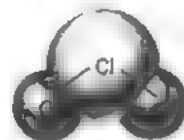
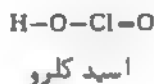
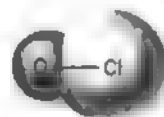
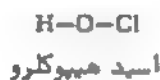
می دانند که اسید کلریدریک در ممتد انسان وجود دارد و به هضم غذا کمک می کند. این اسید یکی از اسیدهای مهم آزمایشگاه است .

فعالیت آزمایشگاهی - محلول رقیق اسید کلریدریک را بر هریک از مواد زیر اثر دهید و نتیجه آزمایشها را همراه با واکنشهای انجام شده در دفترچه آزمایشگاه خود یادداشت کنید : محلول نیدروکسید سدیم ، اکسید کلسیم ، کربنات کلسیم ، تکه های روی ، تکه های آهن ، ذرات مس .

۷- اکسیدهای هالوژنها

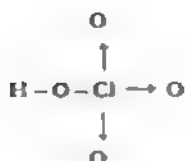
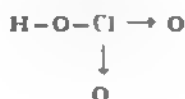
تمام هالوژنها به جز فلئور اکسیدهایی تولید می کنند که محلول آنها در آب خاصیت اسیدی دارد . در جدول زیر ، نام و فرمول مولکولی ، همچنین فرمول ساختمانی و شکل فضایی هریک از اکسیدهای کلر دیده می شود .

مدل فضا پرکن آنیون فرمول ساختمانی و نام اسید فرمول مولکولی اسید



توجه شود که فرمول ساختمانی ارائه شده نمایش دقیقی از نوع پیوندها میان اتمهای کلر و اکسیژن به شمار نمی‌رود. برای سادگی میتوان تعدادی پیوند داتیو و یک پیوند کووالانسی برای آنها در نظر گرفت. پیوند داتیو با فلش کوچک نشان داده شده است.

بنابراین فرمول ساختمانی HOCIO و HOCIO_2 و HOCIO_3 بصورت زیر نیز نشان داده میشود:



علت خاصیت اسیدی آن است که چون اکسیژن الکترون‌گاتیو است، تمایل شدیدی به جذب الکترون دارد.

این الکترون ممکن است از کلر با هیدروژن جذب شود. چون الکترون‌گاتیوی هیدروژن از کلر کمتر است، در نتیجه اکسیژن الکترون مشترک بین خود و هیدروژن را به نسبت بیشتری جذب می‌کند. این موضوع باعث می‌شود که با حل شدن و یونیزه شدن این ماده در آب محلول خاصیت اسیدی پیدا کند.



کوچک بودن مقدار ثابت اسیدی (K_A) نشانه ضعیف بودن این اسید می‌باشد. در جدول زیر مقادیر K_A برای اکسایشهای کلر همراه با عدد اکسیداسیون کلر در هر مورد نشان داده شده است.

| نام اسید | اسید هیپوکلرو | اسید کلرو | اسید کلریک | اسید پرکلریک |
|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| فرمول اسید | HClO | HClO_2 | HClO_3 | HClO_4 |
| K_A | 5.6×10^{-8} | 1×10^{-2} | زیاد | خیلی زیاد |
| عدد اکسیداسیون کلر | ۱+ | ۳+ | ۵+ | ۷+ |

چنانکه ملاحظه می شود با افزایش تعداد اتمهای اکسیژن که منجر به زیاد شدن هداکسیداسیون کلردر اکساید مربوط شده است، بر قدرت اسیدی افزوده می گردد. يك توجه ساده برای این نظام آن است که چون اکسیژن يك عنصر الکترون گاتیو قوی است، با زیاد شدن تعداد آن بر میزان جذب الکترون ازان مرکزى اضافه می شود. به این ترتیب بار مثبت کلر افزایش می یابد (افزایش بار مثبت به صورت زیاد شدن عدد اکسیداسیون جلوه می کند) و بر میزان جذب جفت الکترون موجود در پیوند میان پیروژن و اکسیژن به سمت اکسیژن افزوده می گردد. با این ترتیب آمادگی این پیوند برای شکسته شدن و آزاد کردن پروتون بیشتر می شود.



مطابق شکل زیاد شدن تعداد اکسیژن، باعث افزایش کفشی الکترونی و زیاد شدن قدرت اسیدی می گردد.

۸- طرز شناختن آنیون هالید در محلول

۱- فلئوئورید - یون F^- می تواند با یون Ca^{2+} رسوب سفید رنگ CaF_2 تولید کند که این رسوب در اسید سولفوریک رقیق، نامحلول است:



۲- کلرید - یون Cl^- با یون Ag^+ رسوب سفید رنگ AgCl تولید می کند که در اسید نیتریک نامحلول است:



۳- برمید و یدید - چون فعالیت شیمیایی برم و ید از کلر کمتر است، همان طوری که در سال دوم دیدید اگر به محلول برمید یا یدید، آب کلر اضافه کنیم، برم یا ید آزاد می شود که اگر به محلول حاصل تتراکلرید کربن افزوده و هم بزئیم، برم در تتراکلرید کربن حل می شود و قرمز رنگ می گردد، ید نیز پس از حل شدن در تتراکلرید کربن محلول بنفش رنگی تولید می کند.



قرمز در تتراکلرید کربن



بنفش در تتراکلرید کربن

عناصر گروه ششم

۹- بررسی عمومی

این گروه شامل اکسیژن، گوگرد، سلنیم، تلوریم و پولونیم می باشد. اکسیژن اولین عنصر

این خانواده بر د نظر خواص فیزیکی و شیمیایی تا اندازه زیادی با سایر عناصر گروه تفاوت دارد و اهمیت آن برای موجودات زنده بر کسی پوشیده نیست. این عنصر در حدود ۵۰ درصد وزن فشر زمین را تشکیل می دهد.

گوگرد ترکیبهای آن نیر در طبیعت فراوان است. بسیاری از سنگهای معدنی فلزها به صورت سولفید فلز وجود دارند. گچ سنگ یکی دیگر از ترکیبهای گوگرد است. گوگرد ترکیبهای آن در ساختن بسیاری از فرآورده های صنعتی مانند کائوچو و کودهای شیمیایی به کار می رود. جدول زیر برخی خواص عمومی عناصر این خانواده را نشان می دهد.

| عدد اتمی | اکسیژن O | گوگرد S | سلنیم Se | تلوریم Te |
|--|---------------------|-----------------|-------------|-------------|
| ۸ | ۱۶ | ۳۴ | ۵۲ | |
| حالت فیزیکی در شرایط عادی | گاز | جامد | جامد | جامد |
| رنگ | بی رنگ | زرد | خاکستری | خاکستری |
| آرایش الکترونی در خارجی ترین سطح انرژی | $2s^2 2p^4$ | $3s^2 3p^4$ | $4s^2 4p^4$ | $5s^2 5p^4$ |
| انرژی یونیزاسیون E_1 | ۳۱۴ | ۲۳۸ | ۲۲۵ | ۲۰۸ |
| الکترونگاتیوی | ۳/۵ | ۲/۵ | ۲/۴ | ۲/۱ |
| شعاع اتمی A° | ۵/۶۶ | ۱/۰۴ | ۱/۱۲ | ۱/۳۷ |
| شعاع یونی A° (یون X^{2-}) | ۱/۴۰ | ۱/۸۴ | ۱/۹۸ | ۲/۲۱ |
| نقطه ذوب $^\circ C$ | -۲۱۹ | ۱۱۹ | ۲۲۰ | ۴۵۰ |
| نقطه جوش $^\circ C$ | -۱۸۳ | ۴۴۵ | ۶۸۰ | ۱۳۹۰ |
| وزن حجمی (گرم بر سانتیمتر مکعب) | ۱/۱۴ (در حالت مایع) | ۲/۰۷ (هشت وجهی) | ۴/۷۹ | ۶/۲۴ |

بررسی برخی تغییر خواص عناصر و سعی در توجیه آنها - چنان که ملاحظه می شود در این گروه از عناصر نیز تغییرات خواص نسبتاً منظم است. برای مثال، با افزایش عدد اتمی انرژی یونیزاسیون کم می شود و وزن حجمی افزایش می یابد.

پرش ۹- با افزایش عدد اتمی، چه تغییری در الکترونگاتیوی روی می دهد؟ يك توجه برای پاسخ خود بیان کنید.

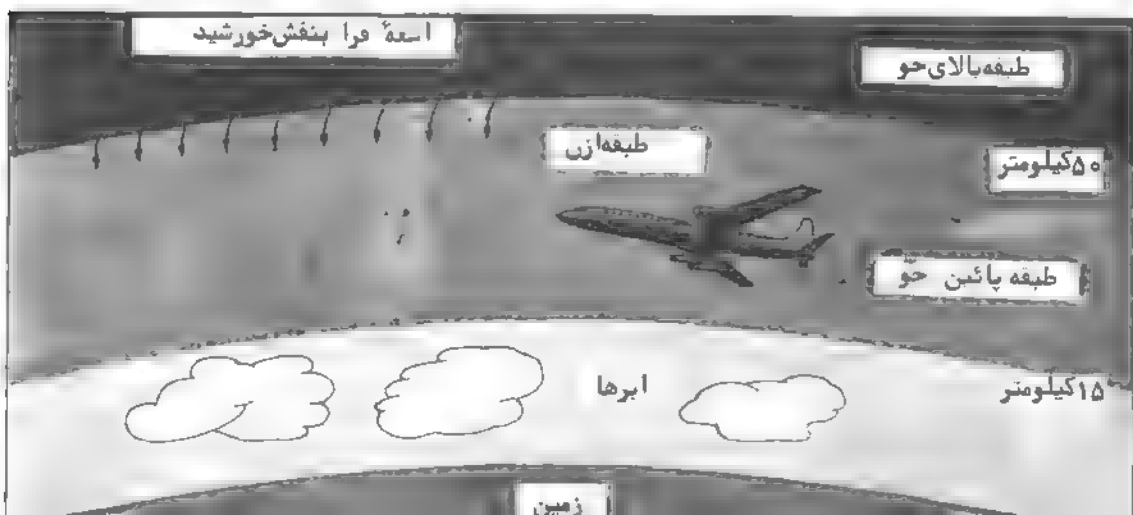
پرسش ۲- با افزایش عدد اتمی نقطه‌های ذوب و جوش چه تغییری می‌کنند؟ يك توجه برای پاسخ خود بیان کنید .

پرسش ۳- با استفاده از جدول تناوبی عناصر ، آرایش الکترونی گاز بی اثر هم دوره هریك از عناصر گروه ششم را بنویسید . چند الكترون باید به هریك از عناصر این گروه اضافه شود تا به آرایش الکترونی گاز بی اثر بعد از خود برسد ؟

پرسش ۴ - چرا شمع یونی این عناصر از شمع اتمی آنها بیشتر است ؟
در این گروه از عناصر ، اكسیژن و گوگرد مثالهای خوبی برای عناصر غیر فلزی هستند . خواص غیر فلزی در عناصر بمدی گروه به تدریج كم می‌شود و بر میزان خواص فلزی افزوده می‌گردد . پولونیم كه عنصری راديو اكتیو و بسیار كمیاب است خواص فلزی آشكاری از خود نشان می‌دهد .

۱۰- اكسیژن و ازن

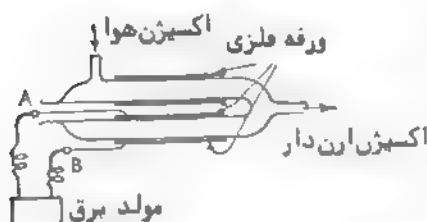
در شیمی سال اول ضمن حرارت دادن كلرات پتاسیم و تهیه اكسیژن ، خواص این گاز را مورد مطالعه قرار دادید . در فصل اول كتاب سال دوم نیز تهیه این گاز و واكنش آن با چند فلز و غیر فلز بررسی شد . در فصل سوم همان كتاب نیز با ساختمان مولكول اكسیژن و آرایش الکترونها در آن آشنا شدید . در سال گذشته نیز دیدید كه اكسیژن در تمام ترکیبها (به جز P_2O) دارای عدد اكسیداسیون منفی میباشد و همچنین در بسیاری از واكنشهای الكترولیز در محلول آبی ، اكسیژن درآند آزاد میشود . از این بررسيها دانستید كه اكسیژن به صورت مولكول دو اتمی وجود دارد این عنصر می‌تواند به صورت مولكولهای سه اتمی (O_3) نیز وجود داشته باشد كه آرا گاز ازن ($Ozone$) می‌نامند . O_2 و O_3 دو شكل مختلف از عنصر اكسیژن هستند . در این مبحث پی خواهید برد كه گوگرد نیز چند شكل مختلف دارد . اشكال مختلف مولكولی یا بلوری يك عنصر را آلوتروپی ($Allotropy$) آن عنصر می‌نامند . برای مثال گفته می‌شود كه O_2 و O_3 دو آلوتروپ از عنصر اكسیژن هستند . در آینده خواهید دید كه برخی عناصر دیگر نیز آلوتروپهایی به گونه‌های مختلف دارند . گاز ازن در



طبقات بالای جو از تأثیر اشعه فرابنفش خورشید بر اکسیژن به وجود می آید :



مقدار زیاد اشعه فرابنفش خطرناک است ، و اگر به نسبت زیاد به زمین برسد به موجودات زنده آسیب فراوان می رساند . مثلاً یکی از عوامل مهم آفتاب زدگی و سوختن پوست بدن تأثیر مستقیم این اشعه بر بدن می باشد . حوشخانه در نتیجه تبدیل اکسیژن به ازن قسمت عمده این اشعه جذب شده و از رسیدن آن به سطح زمین جلوگیری می شود . درمواقع رعد و برق نیز مقداری از اکسیژن هوا به ازن تبدیل می شود . درصورت برای تهیه ازن ، درهوا یا اکسیژن تخلیه الکتریکی برقرار می کنند .



روش ریسم برای تهیه ازن . گاز اکسیژن از میان دو لوله هم محور عبور می کنند ، برخی مولکولهای O_2 هنگام عبور از ناحیه ای که تخلیه الکتریکی در آن صورت گرفته است به O_3 تبدیل می شود .

خاصیت اکسیدکنندگی ازن از اکسیژن خیلی بیشتر است به طوری که می تواند نقره را به اکسید قهوه ای رنگه آن تبدیل کند . از خواص مهم ازن ، خاصیت میکروب کشی آن است به همین علت گاهی اوقات از آن برای ضد عفونی کردن هوای سالنها و همچنین آب استفاده می کنند . ترکیب ازن با مواد دیگر معمولاً فقط یکی از اکسیژنها در واکنش شرکت میکند ، مثلاً در مورد ترکیب نقره یا ازن ، واکنش را می توان به صورت زیر نوشت :



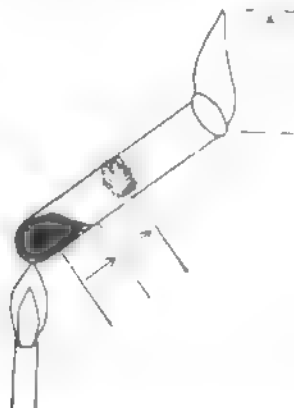
۱۱- گوگرد

در طبیعت در معادن سطحی یا عمقی زمین به حالت آزاد وجود دارد . ترکیبات آن نیز در گازهای نفتی موجود است . در کشور ما با استفاده از همین گازها، گوگرد تهیه میکنند. گوگرد ماده ای است زرد رنگه ، جامد و شکننده که قابلیت رسانائی گرمائی و الکتریکی آن بسیار کم است . اثر حرارت بر گوگرد - مقدار کمی (در حدود يك قاشق چایخوری) گوگرد را در يك لوله آزمایش بریزید . لوله آزمایش را با گیره روی شعله گرفته و به ملایمت حرارت دهید . مشاهده خواهید کرد که بر اثر حرارت به مایع زرد مایل به قهوه ای که چسبندگی آن کم است تبدیل می شود . با حرارت دادن بیشتر ، مشاهده می شود که در دماهای بالاتر تدریجاً بر چسبندگی این مایع افزوده می گردد و رنگ آن به قرمز تیره مبدل می شود . هرگاه دما به بالاتر از 250° برسد ، مجدداً چسبندگی کم می شود . دماهای بالاتر باعث تبخیر گوگرد می گردد . اگر با لنی را به طور معمولی

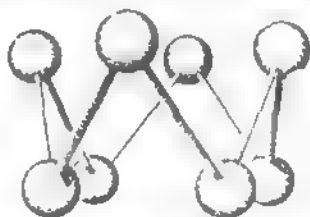
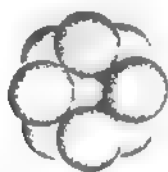
روی دهانه لوله آزمایش بگیریم، می بینیم که بخارات گوگرد روی بدنه داخلی آن به صورت پودر جامد زرد رنگی می نشیند (گل گوگرد).

در این آزمایش برای جلوگیری از پراکنده شدن ذرات جامد گوگرد در هوا بهتر است شعله ای را به دهانه لوله آزمایش نزدیک کنید تا بخارات گوگرد بسوزد.

تمرین به در شکل زیر نام و نوع تغییری را که در هر قسمت لوله آزمایش صورت می گیرد در کنار پیکانها بنویسید.

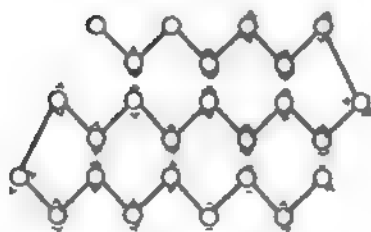
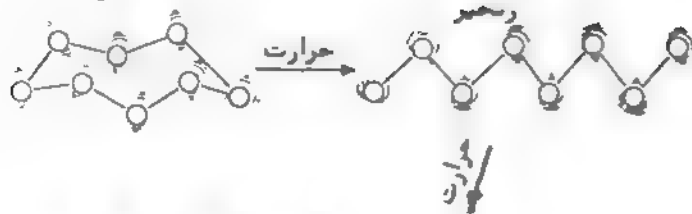


توجیه تغییرات غیرعادی گوگرد هنگام ذوب شدن اولیه گوگرد بر اثر گرمای کم نشانه ای از وجود نیروهای جاذبه ضعیف و اندروالی میان مولکولهای آن می باشد. هر یک از مولکولهای گوگرد در ساختمان بلورین آن مطابق شکل زیر به صورت حلقه S_8 می باشد. با افزایش دما، برانرژی

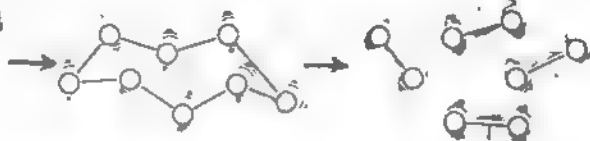


جنبشی حلقه ها افزوده شده و با غلبه بر نیروهای واندروالی و لغزش بر روی یکدیگر حالت مایع و روان اولیه گوگرد پدید می آید. افزایش دما سرانجام یکی از پیوندهای $S-S$ را در حلقه می شکند و زنجیرهای لرزانی به وجود می آید. از برخورد سرهای آزاد این زنجیرها با یکدیگر و تشکیل پیوندهای جدید، زنجیرهای بلندی به وجود می آید که به علت سنگین بودن و دردم رفتن از تحرك آنها کاسته شده و بر چسبندگی گوگرد مایع افزوده می گردد. ادامه حرارت دادن و افزایش دما تدریجاً زنجیرهای طولانی را می گسند و بالاخره در دمای جوش (حدود 445°C) این ماده به صورت بخار گوگرد با مولکولهای هشت اتمی (S_8) مجزا از یکدیگر در می آیند. ادامه حرارت دادن بخار به تشکیل مولکولهای دو اتمی (S_2) در دمای بسیار بالا منجر می گردد.

حلقه هشت اتمی در بلور

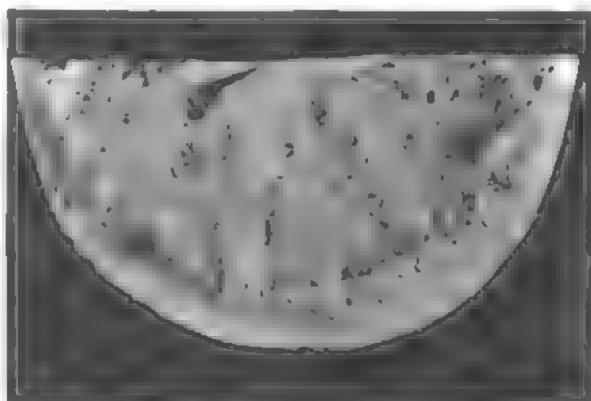
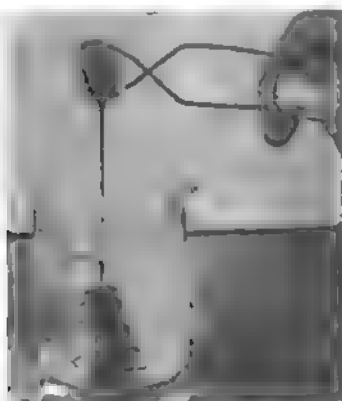


زنجیر طولانی

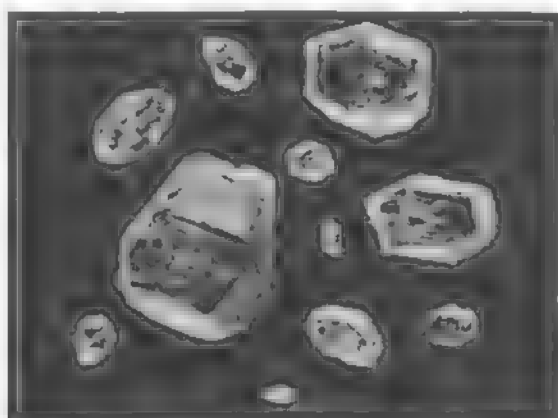


حلقه هشت اتمی در بخار

آلوتروپی دگوگرد - گوگرد از قطر بلوری و مولکولی به چند شکل مختلف وجود دارد که مهمترین آنها مطابق شکل زیر عبارتند از گوگرد بی شکل (کشدار) ، گوگرد هشت وجهی و



گوگرد منشوری (موزنی) از سرد کردن گوگرد مذاب در بوته بدست می آید



گوگرد هشت وجهی از تسخیر محلول گوگرد در يك حلال آلی بدست می آید

گوگرد منشوری . مطابق شکل بالا اگر گوگرد مذاب را با ریختن در آب سرد به طوط ناگهانی سرد کنیم به گوگرد بی شکل تبدیل می شود . پایدارترین این اشکال گوگرد هشت وجهی می باشد گوگردی که در تجارت به فروش می رسد ، به صورت پودر است و گل گوگرد نامیده می شود .

۱۲ - سولفیدهای فلزی و سولفید تیدروژن

سولفیدها نمکهای اسید سولفیدریک (H_2S) می باشند . بسیاری از سولفیدها از قبیل PbS و CuS سیاه رنگ بوده و در آب حل نمی شوند . سولفید تیدروژن گازی است بی رنگ و بسیار سمی و بد بو . این گاز در درون چاههای فاضلاب و آب انبارهای قدیمی از تجزیه مواد آلی گوگرددار بوجود می آید . در آزمایشگاه گاز H_2S را از اثر اسید کلریدریک رقیق بر سولفید آهن تهیه میکنند :



چنان که در سال گذشته دیدید ، محلول H_2S در آب خاصیت اسیدی ضعیفی دارد . این اسید در آب ممکن است به دو صورت زیر یونیزه شود .



پرش ۱- کدامیک از دو واکنش تعادلی فوق نشان دهنده خاصیت اسیدی بیشتر می باشد ؟

پرش ۲- معادله واکنش H_2S را با سود که ممکن است منجر به تولید دو محصول گوناگون

زیر بشود بنویسید :



پرش ۳- می دانند که اگر سولفید سدیم را در آب حل کنیم ، تیدرولیز می شود . معادله

تیدرولیز این ماده را بنویسید و با ذکر علت توضیح دهید که محلول حاصل چه خاصیتی دارد ؟ گاز

H_2S در هوا با شعله آبی می سوزد و گاز دی اکسید گوگرد پدید می آید :



ترکیبهای اکسیژندار گوگرد - گاز دی اکسید گوگرد - در صنعت معمولاً از سوزاندن گوگرد



یا از برشته کردن سولفیدها در هوا تهیه می شود :



پرش ۴- واکنش بالا را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید .

۱- از سال گذشته به یاد دارید که منظور از K در این واکنش رابطه زیر می باشد

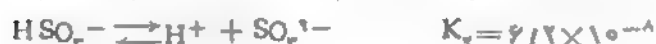
$$K_A = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

در آزمایشگاه می توان این گاز را از اثر اسیدها بر سولفیتها به دست آورد :



در شیمی سال دوم با برخی خواص SO_2 آشنا شدید و دیدید که محلول آن در آب خاصیت

اسیدی دارد .



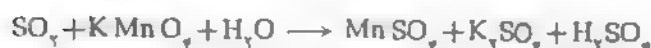
پرسش ۲- چرا مرحله دوم تفکیک اسید سولفورو در مرحله اول آن دشوارتر است ؟

چون محلول SO_2 در آب خاصیت اسیدی دارد ، بنابراین می تواند بازها را خنثی کند .

پرسش ۳- اگر در محلول گاز SO_2 در آب قطره قطره محلول سود بریریم ، ابتدا سولفیت

بیدروژن سدیم و سپس سولفیت سدیم تشکیل می شود ، ولی اگر گاز SO_2 را در محلول سود وارد کنیم ابتدا سولفیت سدیم به دست می آید و در اثر ادامه وارد کردن گاز SO_2 ممکن است سولفیت بیدروژن سدیم نیز تشکیل شود . در هر مورد معادله واکنشهای انجام شده را به ترتیب انجام شدن آنها بنویسید .

پرسش ۴- می دانید که برای شناختن گاز SO_2 ، کاغذی را به محلول پرمنگنات آغشته کرده و در مقابل گاز نگه می داریم ، محلول پرمنگنات بی رنگ می شود . واکنش انجام شده را می توان به صورت زیر نوشت :



واکنش بالا را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید .

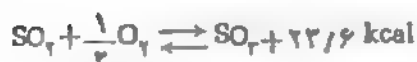
نمکهای اسید سولفورو (H_2SO_4) ، سولفیت نامیده می شوند که مانند دی اکسید گوگرد ،

خاصیت رنگبری دارند . برخی از سولفیتها برای بی رنگ کردن خمیر کاغذ مورد استفاده قرار می گیرند .

یکی دیگر از ترکیبات اکسیژن دار گوگرد ، تیوسولفات سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) است

که در هنگامی مورد استعمال دارد .

تری اکسید گوگرد و اسید سولفوریک - تری اکسید گوگرد را می توان از ترکیب مستقیم دی اکسید گوگرد و اکسیژن طبق واکنش زیر تهیه کرد .



چون واکنش تعادلی فوق گرمازا است ، بر طبق اصل لوشاتلیه چنین به نظر می رسد که در دمای

پائینتر تعادل به سمت راست جابه جا شده و محصول بیشتری از SO_3 به دست آید ، ولی از آنجایی که

در دمای پائین سرعت واکنش خیلی کم خواهد بود ، ناچار به استفاده از کاتالیزور هستیم . معمولاً در صنعت ، واکنش فوق را در دمای ۵۰۰ درجه و به کمک کاتالیزور پلاتین یا پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) انجام می دهند و به منظور افزایش بهره عمل ، مقدار اکسیژن (هوا) را بیشتر می گیرند . بهره این عمل با رعایت شرایط بالا به حدود ۹۸ درصد می رسد . این روش را در تهیه SO_3 ، روش مجاورت (Contact Process) می نامند .

از حل کردن تری اکسید گوگرد در آب می توان اسید سولفوریک تهیه کرد :



به علت آنکه حل کردن SO_3 حاصل در اسید سولفوریک آسانتر از حل کردن آن در آب است ، SO_3 را در اسید سولفوریک غلیظ حل می کنند . در این عمل اسید پیروسولفوریک تولید می شود .



پرش - درجه اکسیداسیون گوگرد را در اسید پیروسولفوریک حساب کنید و با استفاده از آن توضیح دهید که آیا واکنش فوق ، یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است ؟

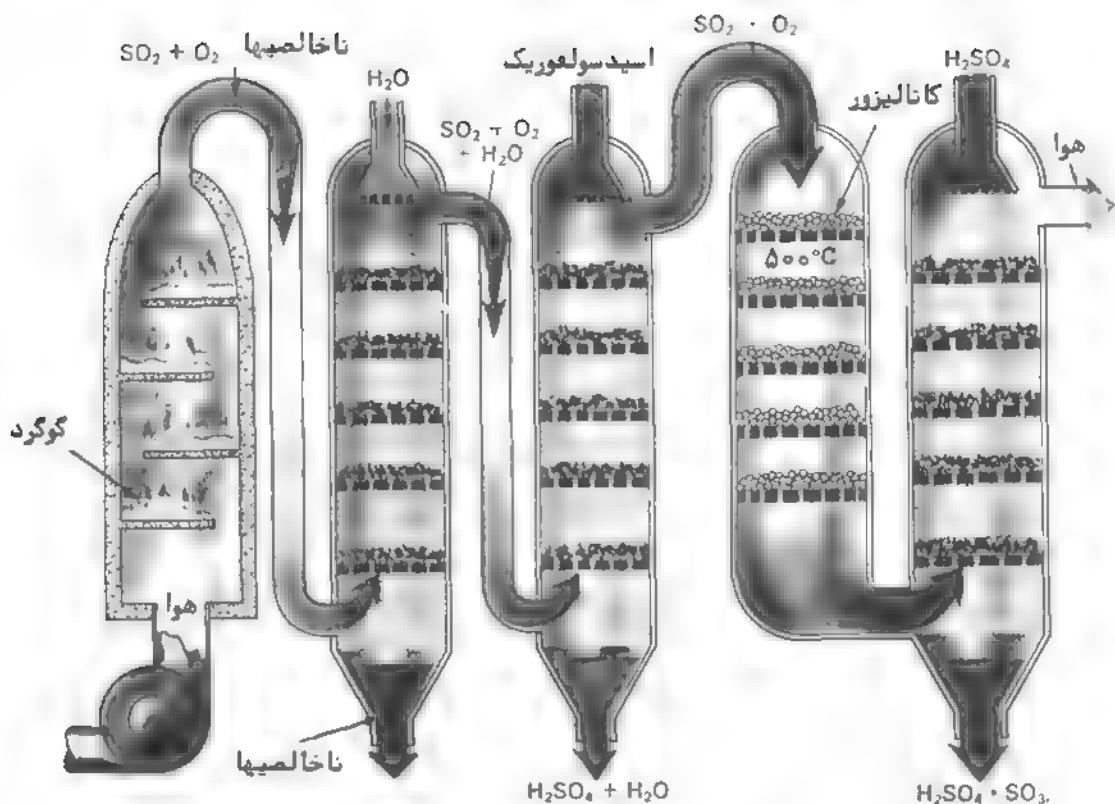
محلولی که از حل کردن SO_3 در اسید سولفوریک تولید می شود ، اولئوم (Oleum) یا اسید سولفوریک دود کننده نام دارد . از حل کردن اولئوم در آب به نسبت مناسب ، اسید سولفوریک غلیظ به دست می آید :



شکل صفحه بعد شمای یک کارخانه اسید سولفوریک سازی را نشان می دهد . در این کارخانه در برج سمت چپ (شماره ۱) گاز SO_3 تهیه می کنند . برای جذب ناخالصی های آن ، در برج شماره ۲ که در داخل آن تکه های چینی شکسته قرار داده اند ، این گاز را با آب شستو می دهند . با عبور دادن آن از برج شماره ۳ بخار آب موجود در آن گرفته شده و گاز خشک می شود . در برج شماره ۴ مخلوط این گاز و هوایی را که با آن همراه است ، از روی کاتالیزور که تا دمای مناسب گرم شده است عبور می دهند تا به SO_3 تبدیل شود . در برج شماره ۵ از بالا ، اسید سولفوریک وارد برج می شود و پس از حل کردن SO_3 به صورت اولئوم از پائین برج خارج می شود .

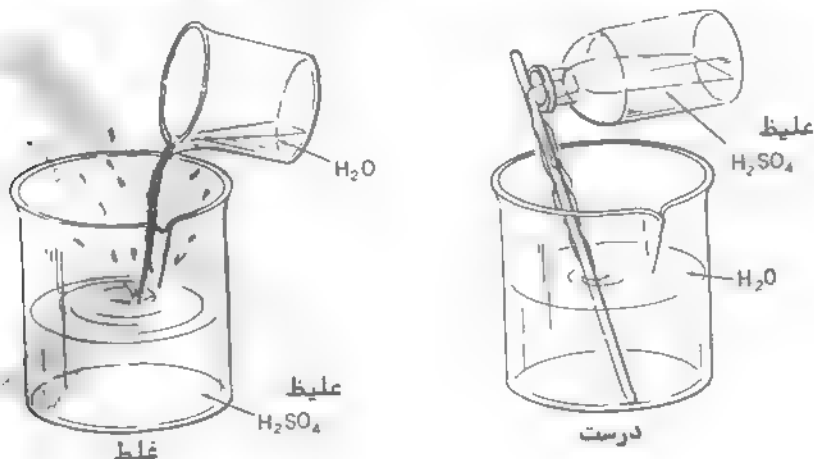
در ایران ، تهیه اسید سولفوریک در صنایع شیمیایی به روش مجاورت انجام می گیرد . گوگرد را از سوزاندن ناقص گازهای نفتی گوگردار به دست می آورند . دی اکسید گوگرد حاصل از سوزاندن گوگرد را در مجاورت کاتالیزور پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) به تری اکسید گوگرد و سپس به اسید سولفوریک تبدیل می کنند .

در کشور ما ، سالانه صد ها هزار تن اسید سولفوریک به وسیله صنایع پتروشیمی ، دوب آهن و صنایع نظامی تهیه می شود . به علت کاربرد فراوان این اسید در صنایع گوناگون ، می توان مصرف سالانه این اسید را نموداری از رشد و پیشرفت صنعتی یک کشور دانست .



شمای یک کارخانه اسید سولفوریک سازی به روش مجاورت

رقیق کردن اسید سولفوریک غلیظ - چون وزن حجمی اسید سولفوریک زیاد ($D = 1.84 \text{ g/cm}^3$) و حل شدن آن در آب بسیار گرمازا است، هرگز نباید آب را روی اسید سولفوریک ریخت. زیرا حرارت ایجاد شده باعث تبخیر آب و پراکنده شدن اسید به اطراف می گردد. بلکه باید مطابق شکل اسید سولفوریک را به ملایمت در آب ریخت و در حین عمل محلول را به هم زد.



علت گرمازا بودن این عمل را انرژی زیاد حاصل از نئیدراسیون یونهای H^+ حاصل از یونیزه شدن اسید سولفوریک می‌دانند. زیرا همان‌طوری که در سال قبل دیدیم، اسید سولفوریک می‌تواند طبق واکنش زیر یونیزه شود:



وقت کار کردن با اسید سولفوریک غلیظ نیاز به توجه و دقت زیاد دارد. زیرا اگر بر روی پوست بدن بریزد به شدت به آن آسیب می‌رساند. اگر بر حسب اتفاق اسید سولفوریک روی بدن بریزد، باید فوراً آن را با مقدار فراوان آب شست و شو داد.

انجام دادن هر آزمایشی با اسید سولفوریک غلیظ حتماً باید طبق دستورکار و مستقیماً زیر نظر دبیر یا مربی آزمایشگاه انجام گیرد.

می‌توان اثر اسید سولفوریک غلیظ را بر مواد آلی از طریق ریختن یکی دو قطره اسید غلیظ بر روی یک تکه کاغذ آزمایش کرد. در این عمل صفحه کاغذ پس از چند دقیقه سیاه و متلاشی می‌شود. اسید سولفوریک غلیظ به شدت آب گیر است و نئیدروژن و اکسیژن موجود در کاغذ و سایر مواد آلی را به صورت آب جذب می‌کند و کربن آن را بر جای می‌گذارد. شکل زیر اثر اسید سولفوریک غلیظ را بر شکر نشان می‌دهد.



بررسی برخی خواص اسید سولفوریک - همان‌طوری که در سال قبل دیدیم اسید سولفوریک یک اسید دپروتونی است که می‌تواند در دو مرحله به صورت زیر یونیزه شود



بنابراین در هنگام خنثی شدن با بازها دونوع نمك ممكن است توليد كند كه يكي را سولفات پيديرزون و ديگري را سولفات مي نامند .

آزمایش ۱- کمی اسیدسولفوریک رقيق دريك لوله آزمایش بریزید و چند قطره محلول معرف رنگی (تورنسل یا فنل فتالین) به آن اضافه کنید، سپس در محلول حاصل ، قطره قطره محلول سود اضافه کنید. آیا بلافاصله پس از افزودن اولین قطره سود، محلول تغییر رنگ می دهد؟ چرا؟ عمل افزودن سود را تا تغییر رنگ معرف ادامه دهید. واکنشهای انجام شده را بنویسید :



آزمایش ۲- در دلوله آزمایش کمی براده آهن بریزید، به اولی اسیدسولفوریک رقيق و به دومی با رعایت احتیاط کمی اسید سولفوریک غلیظ اضافه کنید . آیا در هر دلوله آزمایش واکنش شروع می شود؟ هر گاه بدانیم که از واکنش اسیدسولفوریک رقيق با آهن گاز پيديرزون توليد می شود، چه روشی برای شناختن این گاز پیشنهاد می کنید؟ معادله واکنش انجام شده را به صورت یونی بنویسید:



لوله دوم را که در آن واکنشی انجام نشده است به ملایمت حرارت دهید، آیا واکنشی صورت می گیرد؟ يك تکه كاغذ آغشته به محلول پرمنگنات را به دهانه لوله نزدیک کنید، آیا تغییری مشاهده می کنید؟ در این عمل چه گازی توليد شده است؟ واکنش اثر اسید سولفوریک غلیظ و گرم را بر آهن بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون آن را موازنه کنید :



آزمایش ۳- آزمایش ۲ را با مس و در صورت امکان با چند فلز دیگر تکرار کنید و در هر مورد ن واکنشی انجام گرفت، معادله واکنش را بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون واکنشها را موازنه کنید. نتایج آزمایشها را در جدول نظیر جدولی زیر یادداشت نمایید و با استفاده از آن برای اثر اسید سولفوریک رقيق و غلیظ بر این فلزات يك نتیجه کلی بنویسید .

| فلزات زیر پيديرزون | | | | | فلزات بالای پيديرزون | | | فلز اسید |
|--------------------|-------|-------|------|----|----------------------|-----|-----|--------------------|
| | | | نقره | مس | | روی | آهن | |
| | | | | | | | | اسید سولفوریک رقيق |
| | | | | | | | | » » غلیظ |

تذکر - از ریختن اسید بر روی فلزات قلیایی و قلیائی خاکی پرهیزید. چرا؟

سولفاتها - نمکهای اسید سولفوریک ، سولفات نامیده می‌شوند که برخی از آنها را می‌توان از آب دریا گرفت و برخی دیگر مانند سولفات کلسیم به صورت ژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، همچنین سولفات باریم BaSO_4 در طبیعت وجود دارند. از سولفاتهای مهم دیگر زاج سبز ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و کات کبود ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) را می‌توان نام برد که با آنها آشنائی دارید .

سولفیت‌ها - همانطوریکه گفته شد نمکهای اسید سولفور و سولفیت نامیده می‌شوند مانند سولفیت سدیم $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ که جسمی است جامد ، متبلور و بی‌رنگ محلول در آب .

عناصر گروه پنجم

۱۳- بررسی عمومی

این گروه شامل نیتروژن ، فسفر ، آرسنیک، آنتیموان و بیسموت می‌باشد می‌دانید که تعداد الکترونهای ظرفیت (الکترونهای سطح خارجی) این عناصر برابر ۵ است ، کم شدن الکترونهای ظرفیت نسبت به گروههای قبلی (گروههای هفتم و ششم) عامل مهمی در کاهش خواص غیر فلزی عناصر این گروه و افزایش خواص فلزی آنها می‌باشد. بدیهی است که در این گروه نیز مانند گروههای دیگر جدول تناوبی، خاصیت فلزی از بالا به پائین افزایش می‌یابد. با توجه به نکات فوق، بیسموت را که پائین‌ترین عنصر این گروه می‌باشد می‌توان کاملاً فلز دانست ، در حالی که نیتروژن و فسفر که در بالا قرار دارند، بیشتر خواص غیر فلزی دارند. جدول صفحه بعد برخی مشخصات عناصر این گروه را نشان می‌دهد .

بررسی برخی تغییر خواص عناصر در جدول عمومی در توجیه آنها - چنان که ملاحظه می‌شود در برخی موارد ظلمی که در سایر گروهها وجود داشت در مورد عناصر این گروه موجود نیست. مثلاً در گروههای هفتم و ششم، با زیاد شدن عدد اتمی ، نقطه ذوب بالا می‌رود. ولی در این گروه نقطه ذوب از نیتروژن تا آرسنیک زیاد شده ولی از آرسنیک تا بیسموت پائین می‌آید .

پرسش ۱- با افزایش عدد اتمی شعاع اتمی چه تغییری می‌کند ؟ چه تغییری در انرژی یونیزاسیون دیده می‌شود ؟

پرسش ۲- چگونه می‌توان کاهش تدریجی الکترونگاتیوی را در عناصر سنگین‌تر این گروه توجیه نمود ؟

پرسش ۳- آیا می‌توان توجیه ساده‌ای برای پائین بودن نقطه ذوب و جوش دو عنصر نیتروژن و فسفر پیشنهاد کرد ؟

| بیسموت Bi | آنتیموان Sb | ارستیک As | فسفر p | نیتروژن N | |
|--------------|-------------|-------------|------------------|-------------|---|
| ۸۳ | ۵۱ | ۳۳ | ۱۵ | ۷ | عدد اتمی |
| $6s^2 6p^3$ | $5s^2 5p^3$ | $4s^2 4p^3$ | $3s^2 3p^3$ | $2s^2 2p^3$ | آرایش الکترونی دو خارجی ترین سطح انرژی |
| درخشان | خاکستری | خاکستری | سفید | بی رنگ | رنگ |
| جامد | جامد | جامد | جامد | گاز | حالت فیزیکی در شرایط عادی |
| ۱/۹ | ۱/۹ | ۲ | ۲/۱ | ۳ | الکترونگاتیوی |
| ۱۶۸ | ۱۹۹ | ۲۲۶ | ۲۵۴ | ۲۳۵ | انرژی یونیزاسیون (E_1) |
| ۱/۵۲ | ۱/۴۱ | ۱/۲۱ | ۱/۱ | ۵/۷۴ | شعاع اتمی |
| ۲۷۱ | ۶۲۱ | *۸۱۴ | ۴۴ (صفر-سفید) | -۲۱۵ | نقطه ذوب |
| ۱۵۶۵ | ۱۳۲۵ | ۶۳۳ | ۲۸۵ | -۱۹۶ | نقطه جوش |
| ناری | آه فوبر | آه فوتر | اسیدی | اسیدی | ماهیت اکسید X_pO_p |

پرسش ۴ - هریک از این عناصر را برای رسیدن به آرایش الکترونی گاز بی اثر بعدی، به چند الکترون نیاز دارند؟

۱۲- نیتروژن

گاز نیتروژن تقریباً ۷۹ درصد حجم هوا را تشکیل می دهد و در بدن موجودات زنده نیز یکی از عناصر تشکیل دهنده پروتئینها به شمار می رود. در سال دوم با ساختمان مولکول دواتمی آن آشنا شدید. چون مولکول آن خیلی پایدار است، برای وارد شدن در ترکیب به انرژی اکتیواسیون زیادی نیاز دارد (قدرت پیوند سه گانه $N \equiv N$ برابر ۲۲۵ کیلوکالری می باشد) به همین علت میل ترکیبی آن با اغلب عناصر بسیار کم است، از طرف دیگر چون آزاد شدن نیتروژن به صورت مولکول N_2 با تولید شدن مقدار زیادی انرژی همراه است، اغلب ترکیبات این عنصر ناپایدار هستند و تمایل دارند که به صورت گاز نیتروژن درآیند. بیشتر مواد منفجره مانند دیانیت از ترکیبات نیتروژن دار هستند که انفجار آنها مقدار زیادی انرژی تولید می کند.

* برای جلوگیری از تصمد، نقطه ذوب تحت فشار ۳۶ اتمسفر اندازه گیری شده است.

ترکیبات نیتروژن - چنانکه گفتیم فعالیت شیمیائی نیتروژن به علت پایداری زیاد مولکول آن ، کم است . با وجود این می توان به کمک حرارت و کاتالیزور این عنصر را در برخی واکنشها شرکت داد و ترکیبات مهمی به دست آورد. در این مبحث با آمونیاک و اسید نیتريك و ترکیبهای آن آشنا می شوید .

۱۵ - آمونیاك (NH₃)

از برنامه سال قبل به یاد دارید که آمونیاك را در صنعت، از ترکیب مستقیم نیتروژن و هیدروژن در شرایط مناسب تهیه می کنند :



در آزمایشگاه می توان ، آمونیاك را از تأثیر ، اذها بر نمکهای آمونیم تهیه کرد (در سال دوم آن را از اثر سود پرکلرید آمونیم تهیه کردید) .

آزمایش - بر روی يك تکه كاغذ ، مقداری کلرید آمونیم (نشادر) و آهك را به وسیله يك قاشق یا يك تکه چوب مخلوط كنید . آيا بوی گاز آمونیاك به مشام می رسد ؟ واكنش انجام شده را بنویسید .



گاز آمونیاك به شدت و به نسبت زیادی در آب حل می شود و محلول هیدروكسید آمونیم تولید می کند که ناپایدار است و بوی آمونیاك دارد .



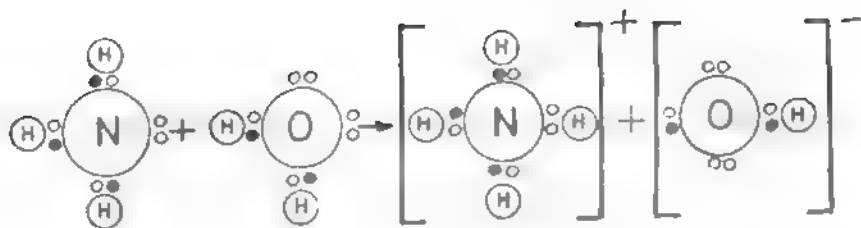
پرسش ۱ - ارغوانی شدن محلول فنل فتالئین به وسیله محلول آمونیاك نشانه پیشرفت واكنش در کدام جهت است؟ بوی گاز آمونیاکی که از محلول آن به مشام می رسد پیشرفت واكنش را در چه جهتی نشان می دهد؟ آیا این يك واكنش دوطرفه و تعادلی است ؟

پرسش ۲ - در صورتی که بدانیم حل شدن آمونیاك در آب گرمازا است به طر شما آیا باید محلول آمونیاك را در جای خنك نگهداری کرد یا در جای گرم ؟ پاسخ خود را با استفاده از اصل لوشاتلیه توضیح دهید .

محلول آمونیاك در آب خاصیت بازی ضعیفی دارد و ثابت بازی آن نسبتاً كوچك است :



به همین علت بعضی ها ترجیح می دهند که این محلول را به جای آن که هیدروكسید آمونیم که نشان دهنده خاصیت بازی است بنامند، آن را محلول آمونیاك نام ببرند .
حرمی از آمونیاك حل شده در آب مطابق شكل صحنه بعد به یونهای آمونیم و هیدروكسید تبدیل



می‌شود و در نتیجه محلول آن خواص بازی نشان می‌دهد.

پرسش - پیوندهای اولیه بین H و N در آمونیاك ارجح نوعی است؟ پیوند بعدی H با NH_3 از چه نوع است؟ آیا پیوندهای N-H در یون آمونیم مشابهند یا تفاوت دارند؟ چنان‌که گفتیم، محلول آمونیاك ناپایدار است و از تجزیه آن گاز آمونیاك آزاد می‌شود. برای باز کردن درشیشه آمونیاك غلیظ به جاست که شیشه را سرد نمود و با احتیاط و دور کردن سر و صورت از آن، عمل باز کردن درشیشه را انجام داد. زیرا گاز آمونیاك حاصل از تجزیه مسموم به چشم آسیب می‌رساند.

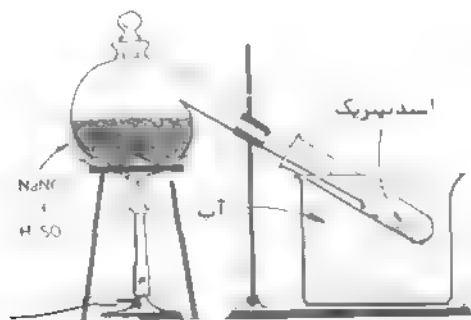
تمرین - دیدید که محلول آمونیاك خاصیت بازی دارد. معادله شیمیایی اثر این محلول را بر محلول اسید کلریدريك، اسید سولفوريك و سولفات آهن (II)، بنویسید.

توجه - ریختن محلول غلیظ آمونیاك بر روی اسید بسیار خطرناک است. زیرا گرمای واکنش باعث پخش شدن مواد به اطراف و پاشیدن آن به سر و صورت می‌شود. در صورتی که مایل باشید می‌توانید آزمایش را با محلولهای رقیق آمونیاك و اسید انجام دهید.

گاز آمونیاك نیرماند محلول آن با اسیدها تولید نمك آمونیم می‌نماید. معمولاً برای تشخیص آمونیاك شیشه اسید کلریدريك غلیظ یا گارکلریدیدروژن را به آن نزدیک می‌کنند. دود سفید کلرید آمونیم (نشادر) تولید می‌شود. معادله واکنش و نمایش نقطه‌ای ترکیب آمونیاك را با گارکلریدیدروژن بنویسید.

۱۶- اسید نیتریک (HNO_3)

یکی از اسیدهای مهم است که در آزمایشگاه و در صنعت مصرف فراوان دارد. در آزمایشگاه برای تهیه آن از اثر اسید سولفوريك غلیظ بر نیترات سدیم یا پتاسیم استفاده می‌کنند. مطابق شکل



از حرارت دادن این مخلوط اسید نیتريك توليد می شود كه به بخار تبديل شده و بر اثر سرما به صورت مایع در لوله آزمایش جمع می شود .



باید توجه داشت كه دما ، زیاد بالا نرود زیرا اسید نیتريك بر اثر گرما تجزیه می شود .

در صنعت از اكسیداسیون آمونیاك در مجاورت كاتالیزور پلاتین اسید نیتريك تهیه می نمایند . میتوان يك معادله کلی برای آن نوشت ^۱ :



خواص اسید نیتريك - اسید نیتريك غلیظ مایعی است دود كننده كه اگر با پوست بدن تماس پیدا كند به شدت به آن آسیب می رساند . پایداری اسید غلیظ در برابر گرما و نور كم است و به تدریج تجزیه می شود . واكنش تجزیه آن را می توان به صورت زیر نوشت :



چون دی اكسید نیتروژن خرمایی رنگه است ، اسید غلیظ آزمایشگاه به مرور زمان زرد رنگ

می شود .

محلول غلیظ و رقیق آن بر بعضی از فلزات اثر كرده و اكسیدهای نیتروژن را توليد می كند . معمولاً اگر اسید غلیظ باشد ، دی اكسید نیتروژن و اگر رقیق باشد مونوكسید نیتروژن می دهد كه اولی خرمایی رنگه و دومی بی رنگه است . به یاد دارید كه دو سال گذشته از اثر اسید نیتريك غلیظ بر مس ، دی اكسید نیتروژن تهیه كردید . آزمایش نشان می دهد كه اگر اسید نیتريك خیلی رقیق باشد با برخی از فلزات كه خاصیت احیا كنندگی شدید دارند می تواند نترات آمونیم توليد كند .

پرسش ۱ - واكنشهای زیر را با استفاده از تغییر عدد اكسیداسیون موازنه كنید .



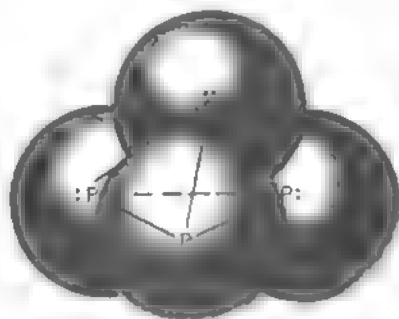
پرسش ۲ - واكنش اثر اسید نیتريك را بر روی كه منجر به توليد نترات آمونیم و نترات دوی

و آب می شود بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اكسیداسیون آن را موازنه كنید .

۱- چون این معادله نه تنها جمع بدی چند واكنش متوالی است ، بنابراین موازنه آن به روش معمول تغییر عددی اكسیداسیون و احیاء آسان نیست . این مراحل شامل اكسیداسیون آمونیاك به وسیله اكسیژن و تبدیل آن به NO ، سپس ادامه اكسیداسیون تا NO₂ و بالاخره واكنش NO₂ با آب و تبدیل آن به اسید نیتريك و NO می باشد .

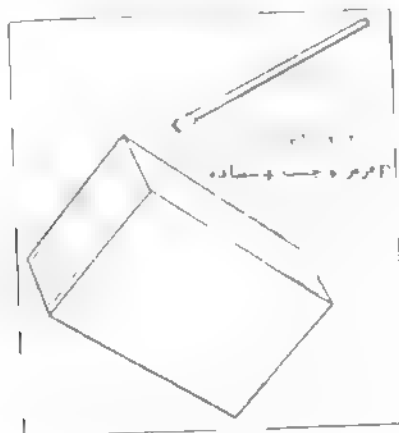
۱۷ - ففر

در طبیعت بیشتر به صورت فسفات کلسیم وجود دارد . ففر دارای آلوتروپهای مختلفی است که دو نمونه آنها ففر سفید و ففر قرمز می باشد . مولکولهای ففر سفید چهار اتمی هستند (P₄) که شکل دایره چگونگی پیوند یافتنی آنها را در مولکول آن نشان می دهد .



شیمیائی ففر سفید به مراتب بیشتر از ففر قرمز است . این نوع ففر در برابر هوا به تدریج دود می کند و سر انجام آتش می گیرد . چرا ؟ کار کردن با ففر سفید نیاز به احتیاطهای فراوان دارد ، در هر مورد باید تکه بسیار کوچک آن را بکار برد . در پایان آزمایش نیز باید آثار باقیمانده آن را جمع آوری کرده و در ظرفی بکار آبی نگاهداشت . در سنجش ففر هم در آزمایشگاه در اثر بی احتیاطی ممکن است به آتش سوزی منجر گردد .

به علت میل ترکیبی زیاد ففر سفید با اکسیژن ، آن را در زیر آب نگهداری می دارند . از ففر قرمز در کبریت سازی استفاده می شود . معمولاً ماده اشکبیه که در مولا کبریت وجود دارد ، مخلوطی از سولفید آنتیموان (Sb₂S₃) و یک ماده اکسزن دهنده (مثلاً کلرات پتاسیم) است . ماده رنگی کماره قوطی کبریت ، مخلوطی از ففر قرمز و سمنده (برای زیاد کردن اصطکاک) می باشد .



کبریت‌هایی که احتیاج به ماده رنگی مخصوص کناره قوطی ندارند و آنها را به هر نقطه بزرگ آتش می‌گیرند، در نوك آنها مخلوطی از سولفید فسفر (P_4S_3) و يك ماده اكسيد كننده وجود دارد . چنان‌كه می‌دانید فسفر یکی از عناصر لازم برای رشد گیاه است . فسفات کلسیم $Ca_3(PO_4)_2$ مهم‌ترین ترکیب طبیعی فسفر است که به صورت سنگ معدن در نقاط مختلف کره زمین وجود دارد . چون این ماده در آب نامحلول است ، به وسیله ریشه گیاه جذب نمی‌شود . برای این که آن را به صورت محلول درآدرند ، فسفات کلسیم را در اسیدمولنوریک خمیر کرده پس از خشك شدن به نام سوپر فسفات به بازار عرضه می‌کنند . می‌توان واکنش انجام یافته را به صورت زیر نوشت :



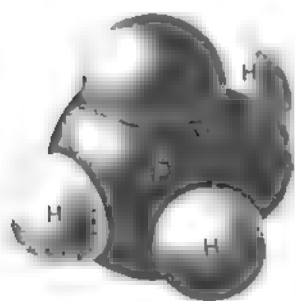
اكسيدها و اكسيدهای فسفر - معروفترین اكسيدهای فسفر ، تری اكسيد فسفر (P_2O_5) و پنتو اكسيد فسفر (P_2O_5) می‌باشند و معمولاً آنها را بصورت P_4O_{10} و P_4O_6 می‌نویسند . این اكسيدها با آب ترکیب می‌شوند و تولید اسید می‌تایند :



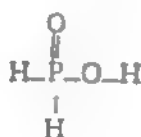
H_3PO_4 را اسید ارتوفسفریک نیز می‌نامند که همان اسید فسفریک معمولی صنعت و آزمایشگاه است . این اسید را می‌توان از اثر اسید مولفودیک بر فسفات کلسیم نیز به دست آورد .



یکی دیگر از اسیدهای فسفر ، اسید هیپوفسفر H_3PO_3 می‌باشد . در جدول زیر فرمول گسترده و مدل مولکولی این سه اسید نشان داده شده است .



فرمول گسترده



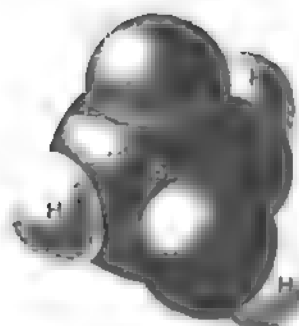
فرمول



نام اسید

اسید هیپوفسفر

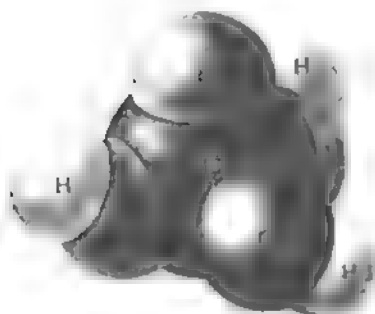
۱- در قدیم اكسيدهای فسفر را نامرمولهای P_4O_6 و P_4O_{10} نشان می‌دادند و به همین علت آنها را تری اكسيد و پنتو اكسيد فسفر می‌خواندند . اما تحقیق نشان می‌دهد که فرمول مولکولی این دو ماده P_4O_6 و P_4O_{10} است .



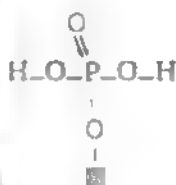
H_3PO_4



اسید فسفرو



$H_2PO_4^-$



اسید فسفریک

در کلیه اسیدهای نامبرده بالا ، فقط تئیدروژنهای متصل به اکسیژن قابل جانشین شدن ، و فلز بوده و عامل اسیدی به شمار می روند .
پروشی - عدد اکسیداسیون فسفر را در کلیه اسیدهای فسفر حساب کنید .

عناصر گروه چهارم

۱۸- بررسی عمومی

گروه چهارم جدول تناوبی شامل عناصر کربن ، سیلیسیم ، ژرمانیم ، قلع و سرب است .
در این گروه سست ، به گروه پنجم خواص غیر فلزی کمتر شده و در خواص فلزی افزوده می گردد .
سبب خواص فلزی متراثر افزایش عدد اتمی در عناصر این گروه زیاد است ، به طوری که در سبب راکه در بالا قرار دارد ، غیر فلز و سرب راکه در پایین است ، فلز محسوب می آید .
برخی خصوصیات عناصر این گروه را نشان می دهد .
پروشی ۱ - آیا ظاهراتی که در تغییر ویژگیهای فیزیکی عناصر اغلب گروهها دیده می شود ، در این گروه نیز به همان میزان به چشم می خورد ؟

| نام و علامت شیمیایی | کربن C | سیلیسیم Si | ژرمانیم Ge | گال Sn | سرب Pb |
|---|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| عدد اتمی | ۶ | ۱۴ | ۳۲ | ۵۰ | ۸۲ |
| آرایش الکترونی در خارجی ترین سطح انرژی | $2s^2 2p^2$ | $3s^2 3p^2$ | $4s^2 4p^2$ | $5s^2 5p^2$ | $6s^2 6p^2$ |
| نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$) | ۳۵۰۰ | ۱۴۸۰ | ۹۳۷ | ۲۳۲ | ۳۲۷ |
| نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$) | ۴۵۰۰ | ۲۳۵۵ | ۲۸۳۰ | ۲۲۷۰ | ۱۷۴۲ |
| الکترونگاتیوی | ۲/۵ | ۱/۸ | ۱/۸ | ۱/۸ | ۱/۸ |
| انرژی یونیزاسیون (E_1) | ۲۶۱ | ۱۸۷ | ۱۸۷ | ۱۶۸ | ۱۷۰ |
| وزن حجمی (گرم بر سانتیمتر مکعب) | گرافیت: ۲/۲۶ ۳/۵۱ | ۲/۳۳ | ۵/۳۲ | ۷/۳۰ | ۱۱/۳ |

برش ۲ - آیا تشابه خواص آشکاری که در عناصر برخی گروهها (به ویژه هالوژنها و فلزهای قلیائی) مشاهده کردید، در اینجا نیز وجود دارد؟
چون اتمهای این عناصر در خارجی ترین سطح انرژی چهار الکترون دارند، از این رو گرفتن چهار الکترون و تشکیل یون منفی برای آنها آسان نیست. معمولاً عناصر دوره های بالاتر این گروه به صورت کووالانسی با اتمهای دیگر پیوند می یابند. همان طوری که گفته شد کربن خواص غیر فلزی کاملاً آشکاری دارد.
سیلیسیم نیز از لحاظ خواص شیمیایی، غیر فلز و از لحاظ خواص فیزیکی به فلز نزدیک است. ژرمانیم خواص شیمیایی و فیزیکی شبه فلزی دارد و روی هم رفته به فلزات نزدیکتر است. قلع و سرب خواص فلزی آشکارتری از خود نشان می دهند.

۱۹ - کربن

کربن حالم در طبیعت بسیار کم است و به صورت دو نوع آلوتروپ متبلور گرافیت و الماس وجود دارد. کربن با خالص در طبیعت به صورت انواع ذغالها موجود است. ترکیبهای کربن در طبیعت فراوان است. مثال آنها گاز دی اکسید کربن، کربناتهای طبیعی، همچنین به صورت ترکیبهای آلی مانند نفت و مواد آلی موجود در بدن موجودات زنده می باشد. در این بحث از کربن و ترکیبهای معدنی آن صحبت می کنیم و بررسی مواد آلی در فصلی جداگانه انجام می گیرد.

الماس و گرافیت - الماس سخت ترین ماده موجود در طبیعت است. فعالیت شیمیایی آن بسیار کم

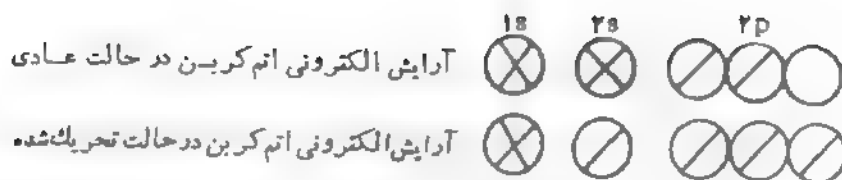
می‌باشد ، مهمترین مصرف الماس در جواهرات ، ساختن متعها و ابزار تراشکاری است . در حدود ۹۵ درصد الماس طبیعی از معادن جنوب افریقا به دست می‌آید . گرافیت بر خلاف الماس یکی از نرم‌ترین جامدهای طبیعی است که برای ساختن روغنهای روان کننده (Lubricant) ، الکترودهای زغالی و مغز مداد به کار می‌رود . مصرف گرافیت در واکتورهای اتمی نیز زیاد است چون منابع گرافیت طبیعی کم است . آن را به طور مصنوعی در کوره‌های الکتریکی ویژه‌ای می‌سازند . در این کوره کربن ناخالص در دمای زیاد به گرافیت تبدیل می‌شود . علت تفاوت خواص الماس و گرافیت را باید در ساختمان آنها جستجو کرد . برای آگاهی از چگونگی پیوند میان اتمهای این دو نوع آلوتروپ به حاست که به طور کلی نوع پیوند را در کربن ، سیلیسیم و ژرمانیم که نقطه‌های دوب و جوش بسیار بالا دارند ، مجدداً بررسی کنیم .

۴۰- چگونگی تشکیل و نوع پیوند در کربن ، سیلیسیم و ژرمانیم

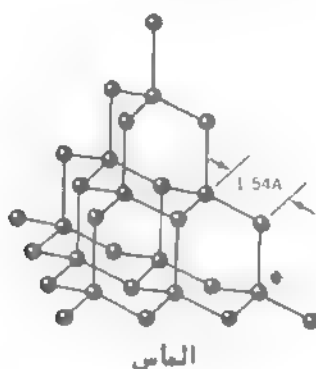
می‌دانید که اغلب غیر فلزهای گروه‌های هفتم ، ششم و پنجم نقطه دوب و جوش پائینی دارند . ا جامدهای مولکولی عنصری چون ید ، گوگرد و سرب سفید آشنا هستید ، مولکولهای دویا جید اتمی این غیر فلزها ، به وسیله نیروی واندروالی ضعیفی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند . فعالیت - با استفاده از جدول مشخصات عناصر گروه‌های هفتم ، ششم ، پنجم و چهارم جدول زیر را کامل کنید .

| نام و علامت | گروه | | | |
|-------------|-------------|----------|-----------|------------|
| | گروه هفتم | گروه ششم | گروه پنجم | گروه چهارم |
| دوره دوم | نقطه دوب | | | |
| | نقطه جوش | | | |
| | نام و علامت | | | |
| دوره سوم | نقطه دوب | | | |
| | نقطه جوش | | | |
| | نام و علامت | | | |

بالا بودن نقطه‌های دوب و جوش غیر فلزی این گروه و استحکام ساختمان آنها وجود نوع دیگری از پیوند را در آنها ایجاد می‌نماید . می‌دانید که آرایش الکترونی اتم کربن که سرشته این عناصر است در حالت‌های عادی و تحریک شده به این صورت است :



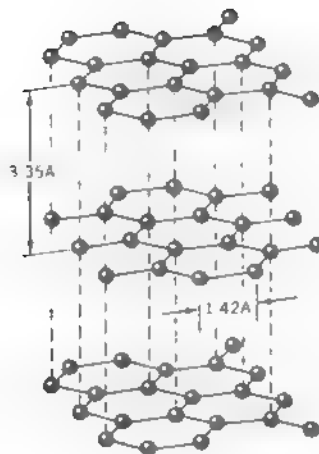
در بلورهای الماس هر يك از اتمهای کربن مطابق شكل زیر به وسیله چهار اتم دیگر احاطه شده و جامد مشبك غول آسایی به وجود می آورند .



پرش - به طرح ساختمانی الماس نگاه کنید. آیا می توانید مولکولهای چند اتمی مشخص را در آن پیدا کنید .

هر يك اردو اتم مجاور در بلور الماس ، به وسیله يك پیوند کووالانسی به یکدیگر مربوط شده اند. این پیوند از همپوشانی دو ارییتال نیمه پر به وجود می آید. با این ترتیب هر يك از چهار الکترون اتمهای کربن با الکترونهای اتمهای مجاور ، به اشتراك درآمده و همه ارییتالها را پر می کنند . جامدهایی که ماسد الماس شامل شبکه سه بعدی به هم پیوسته ای از اتمها باشند ، جامد کووالانسی یا جامد مشبك نامیده می شوند . خواص کربن ، سیلیسیم و ژرمانیم وجود چنین شبکه های سه بعدی و ساختمان جامد مشبك را در آنها تأیید می نماید . بلورهای این جامدها همگی سخت هستند و رسانای خوبی برای الکتریسته نمی باشند .

گرافیت که در مفر مداد وجود دارد ، نوع دیگری از کربن جامد است که شبکه سه بعدی مانند آن چه در الماس دیدیم ندارد ، بلکه به صورت لایه ها یا ورقه هایی است که پیوندهای کووالانسی آنها در يك صفحه قرار می گیرند (شكل صفحه بعد). اتمهای کربن در هر لایه به وسیله سه پیوند کووالانسی به طور محکم به هم پیوسته اند ، در صورتی که بین دو لایه مجاور فقط نوعی نیروی جاذبه ضعیف و اندروالی وجود دارد . وجود چنین نیروهای ضعیفی باعث می شود که گرافیت در امتداد لایه ها شکسته باشد . نرمی و لغزندگی گرافیت را نیز می توان به همین علت دانست (با کشیدن مداد بر روی کاغذ، لایه های نازکی از گرافیت سیاه رنگه از مفر آن جدا شده و روی کاغذ قرار می گیرد) . با این



گرافیت

ترتیب می‌توان گرافیت را در يك بعد جامد کوبالانسی و در بعد دیگر حامد واندروالسی در نظر گرفت .

چون هر اتم کربن در گرافیت با سه اتم دیگر پیوند یافته است ، بنابراین می‌توان گفت که از هر چهار الکترون آن فقط سه الکترون پیوند کوبالانسی در سطح لایه‌ها تشکیل می‌دهند. الکترون چهارم غیر پیوندی بوده و در حکم الکترون غیر مستقر است (مانند الکترون غیر مستقر در فلزها) وجود این الکترون نسبتاً آزاد برای هر اتم کربن این انتظار را پدید می‌آورد که گرافیت رسانای جریان الکتریسته باشد، در عمل نیز می‌بینیم که گرافیت با وجود این که غیر فلز محسوب می‌شود، جریان برق را در امتداد لایه‌های نامبرده از خود عبور می‌دهد .

زغال چوب - زغال چوب ، از حرارت دادن چوب در طرفهای سرسته و دوراره‌ها به دست می‌آید . با خروج بخارات و مواد فرار از چوب ، توده متخلخلی از زغال چوب باقی می‌ماند. زغال چوب از نظر ساختمانی شبیه گرافیت است ولی چون بلورهای میکروسکوپی آن به طور نامنظم کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند ، مانند گرافیت رسانای جریان الکتریسته نیست .

چون این نمونه‌های کربن ، به ویژه زغال چوب، نفوذ پذیر و دارای سطح تماس زیاد است، از این رو برای ساختن ماسکهای سدگار و تصفیه آب آشامیدنی به کار می‌رود. در این موارد گازهای سمی با آلودگیهای بدبو که در آب وجود دارند، جذب سطح وسیع دره‌های کربن متخلخل می‌شوند

زغال كك - زغال كك از تقطیر زغال سنگ در دیگهای سرسته به دست می‌آید . وقتی که بخارات و مواد فرار زغال به ویژه قطران از آن جدا شوند ، توده متخلخلی به نام زغال كك بر جای می‌ماند .

مصرف عمده کک در استخراج فلزات است. این زغال احیاکننده خوبی برای اکسیدهای فلزاتی چون آهن، مس، قلع و روی است. به همین دلیل برای استخراج این فلزها از سنگ معدن آنها به کار می‌رود.

در آزمایشگاه می‌توان از حرارت دادن شدید مخلوط اکسید سیاه مس با زغال به فلز قرمز مس رسید.



امروزه صنعت تقطیر زغال سنگ و تهیه کک در ایران به علت توسعه رویا آهن و صنایع ذوب آهن گسترش زیادی پیدا کرده است.

۲۱- سیلیسیم و ترکیبات آن

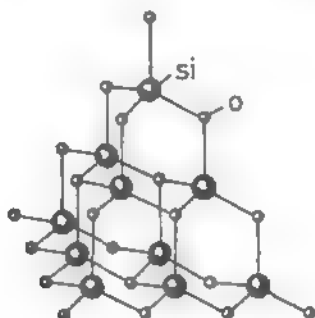
با خواص کربن و ویژگیهای آن آشنا شدید. بین کربن و سیلیسیم از نظر خواص تفاوتها و شباهتهایی وجود دارد. مهمترین تفاوت آنها پایدار بودن پیوند $\text{C}-\text{C}$ و $\text{C}-\text{H}$ و ناپایداری نسبی پیوندهای $\text{Si}-\text{Si}$ و $\text{Si}-\text{H}$ است. گاز متان (CH_4) ترکیبی پایدار است، در حالی که گاز سیلان SiH_4 در هوا خود به خود آتش می‌گیرد.



پرش - انرژی اکتیواسیون واکنش بالا کم است یا زیاد؟

پیوند میان سیلیسیم و اکسیژن بسیار پایدار است و نمونه‌های آن را در انواع سیلیکاتهای طبیعی و سیلیس که قسمت اعظم قشر زمین را تشکیل می‌دهد، می‌بینیم.

برخلاف دی‌اکسید کربن که از مولکولهای مجزای CO_2 تشکیل یافته و در نتیجه گازی شکل است، دی‌اکسید سیلیسیم (سیلیس) به صورت جامد متبلک وجود دارد و ساختمان غول‌آسایی مانند الماس دارد (شکل زیر).



سیلیس - در حدود ۶۰ درصد قشر زمین به صورت سیلیس آزاد (SiO_2) یا سیلیس ترکیب شده با اکسید آلومینیم (Al_2O_3) و برخی مواد دیگر وجود دارد.

سیلیس يك اكسيد اسيد نامحلول در آب است ولی توانائی خنثی کردن بازها را دارد .



در آزمایشگاه از ریختن اسید بر محلول سیلیكات سدیم ، رسوب زله‌ای شکلی حاصل می‌شود که چنانچه آن را گرم کنیم سیلیس بی‌شکل (لهر متبلور) به دست می‌آید .



رسوب زله‌ای مزبور اسیدسیلیك است که فرمول آن را می‌توان به صورت $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ یا H_4SiO_4 نوشت . نمکهای این اسید ، سیلیكاتها نام دارند .

کوارتز سیلیس متبلور و شفاف است و چنان که گفتیم ساختمان معكك غول آمایی شبیه‌الماهر دارد . ماده سیلیس ناخالص به شمار می‌رود که همراه با اكسيد آلومینم ، اكسيد آهن و برخی مواد دیگر است .

شیشه - مهمترین مصرف سیلیس در شیشه‌سازی است . شیشه معمولی (مانند شیشه پنجره) را از ذوب سیلیس با كربنات سدیم و كربنات كلسیم به دست می‌آورند . شیشه حاصل را می‌توان ترکیبی از اكسیدهای بازی Na_2O و CaO با اكسيد اسیدی SiO_2 دانست . اكسيد سدیم از كربنات سدیم و اكسيد كلسیم از كربنات كلسیم فراهم می‌گردد .

به یاد دارید که از هم زدن گرد شیشه در آب محلولی به دست می‌آید که فنل فتالئین را از غوانی رنگ می‌نماید . علت آن است که چون سیلیكاتهای سدیم و كلسیم نمکهای يك اسید ضعیف و يك باز قوی می‌باشند ، پس از حل شدن در آب هیدرولیز شده و تولید باز قوی می‌نمایند . به همین علت محلول آنها خاصیت بازی نشان می‌دهد .

تمرین - واكنشی هیدرولیز سیلیكات سدیم (Na_2SiO_3) و سیلیكات كلسیم (CaSiO_3) را بنویسید . رنگك شیشه‌ها به علت وجود ترکیبهای فلزهای مختلف در شیشه است . برای تهیه شیشه‌های آزمایشگاهی و انواع شیشه‌های مرغوب از مواد اولیه دیگری نیز استفاده می‌کنند . برای مثال ، شیشه پیركس که صریب انبساط حرارتی آن کم است و در مقابل تغییرات ناگهانی حرارت نمی‌شکند ، ترکیبی از SiO_2 ، B_2O_3 و Al_2O_3 است .

۲۲- ژرمانیم ، قلع و سرب

همان طور که دیده شد ، خواص غیر فلزی در کربن آشکارتر است و در سیلیسیم اندکی کاهش می‌یابد . چون خواص ژرمانیم به فلزها نزدیکتر است می‌توان آن را «شبه فلز» نامید . رمانی اوزن این عنصر منحصر به کارهای علمی و تحقیقاتی بود ولی از سال ۱۹۴۸ برای ساختن ترانزیستور به کار می‌رود . خواص قلع و سرب تا حدودی مشابه فلزهاست . از قلع برای ساختن حلیی (مانند

قوطیهای روغن نباتی و کترو (استفاده می شود. موارد کاربرد سرب نیز زیاد است. برای مثال از آلیاژهای آن برای ساختن حروف چاپ و لحیم کاری استفاده می کنند

پرسش و تمرین

- ۱ - چرا نقطه ذوب عنصر شماره ۱۵ در جدول پائین تر از عنصر شماره ۱۴ است ؟
- ۲ - با رسم آرایش الکترونی عنصر شماره ۳۲ و تعیین محل آن در جدول تناوبی پیشگویی کنید که نقطه ذوب آن بالا یا پایین است .
- ۳ - جامدات مولکولی و جامدات کووالانسی از نظر ساختمان ، سختی و نقطه ذوب چه تفاوتی با هم دارند ؟
- ۴ - می دانید که از حل شدن کلر در آب ، محلولی به دست می آید که آن را آب کلر می نامند ، حل شدن کلر در آب نوعی حل شدن سیمبایی است که می توان واکنش آن را به صورت زیر نوشت :



اسید هیپوکلر که در این عمل حاصل می شود بر اثر نور تجزیه شده و اکسیژن آزاد می کند :



با توجه به توضیح بالا و قوت اسیدی اسید کلریدریک و اسید هیپوکلر و توضیح دهید که اثر گار کلر ، آب کلر تازه و آب کلر کهنه بر کاعد تورسل چه تفاوتی دارد .

۵ - محلول اسیدی ید در یدید پتاسیم که قهوه ای رنگ است بر اثر افزودن یون نیترات پررنگتر و بر اثر افزودن یون فسفیت ، بی رنگ می شود . علت را توضیح دهید .

۶ - ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول اسید کلریدریک با یک گرم کربنات کلسیم خنثی شده است : غلظت و نرمالیت اسید را تعیین کنید .

۷ - از اثر ۱۰۰ cc محلول اسید سولفوریک دقیق بر فلز روی ۵۶ سانتیمتر مکعب گاز در شرایط متعادلی تولید شده است .

الف- غلظت معمولی ، مولاریته و نرمالیت اسید را حساب کنید .

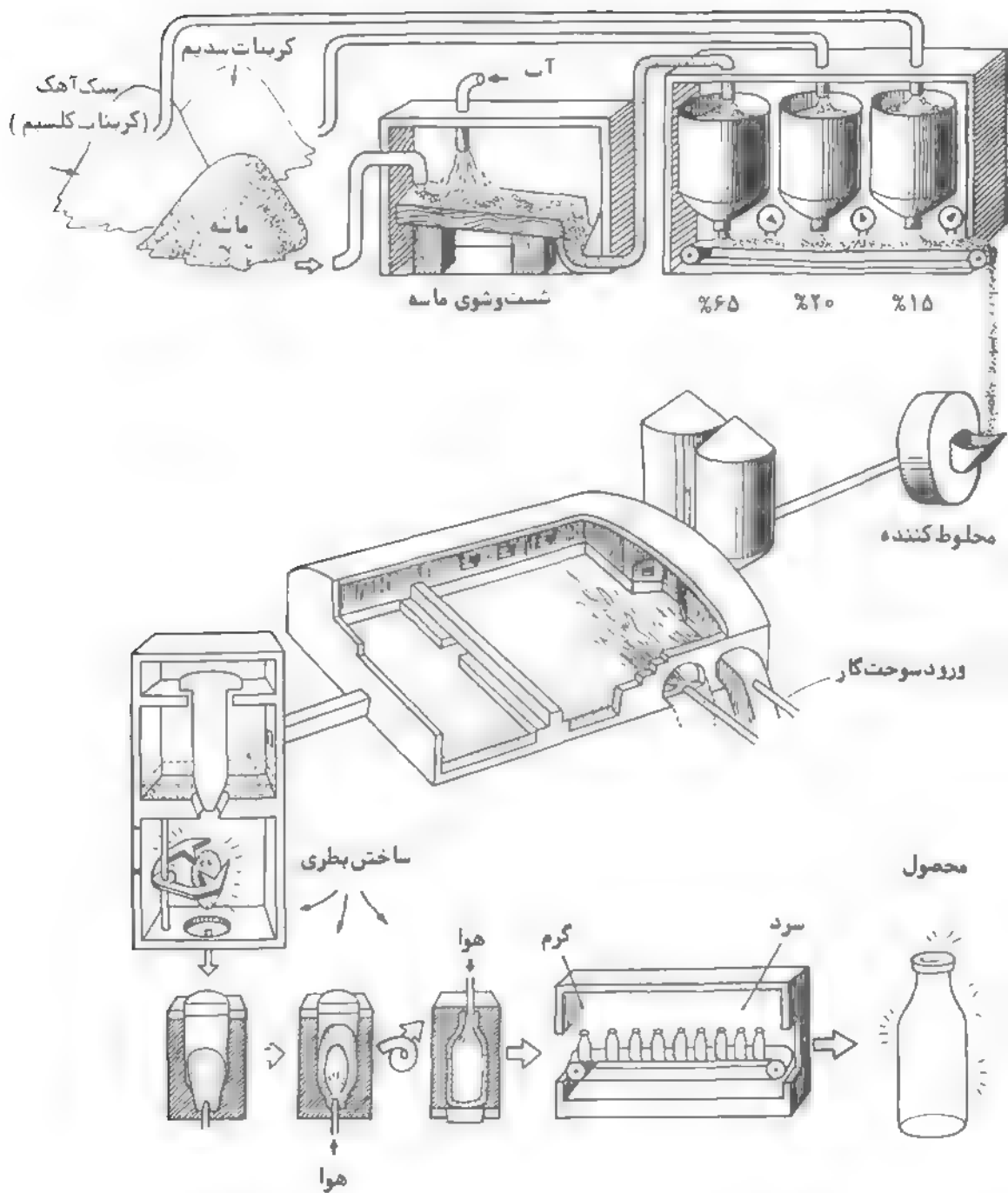
ب- جرم روی به کار رفته چقدر است ؟

پ- چند لیتر هوا برای سوختن کامل گاز حاصل لازم است ؟

۸ - چرا کاغذ صافی آغشته بمحلول یدید پتاسیم در مجاورت ازن قهوه ای رنگ می شود ؟

۹ - چرا آب باران خالص ترین آب طبیعی است ؟ چرا آب رده خانه ، ناخالص و چرا آب

دریا و دریاچه ها غلظت از آب معمولی است ؟



طرح ساده‌ای از صنعت شیشه‌سازی

۱۰- اگر ۷۰°C گاز فیدروژن و ۵۰°C گاز اکسیژن را مخلوط کرده و در دستگاه مناسبی منفجر کنیم - چه مقدار گاز و از کدام يك باقی می ماند ؟

۱۱- ۱۰°C محلول يك مولار سولفات مس را تبخیر کرده ایم . در نتیجه این عمل $۲/۵$ گرم سولفات مس بلورین به دست می آید. عده مولکولهای آب تبلور سولفات مس را تعیین کنید .

۱۲- $۲/۲$ گرم گوگرد ساییده را با گرد آهن به مقدار لازم مخلوط می کنیم و حرارت می دهیم. در خاتمه ماده سیاه رنگی باقی می ماند. با فرض آنکه تمام گوگرد به سولفید آهن تبدیل شده باشد ، مقدار این ماده را حساب کنید .

۱۳- $۵/۲۲$ گرم فلز مس را با اسید سولفوریک غلیظ گرم می کنیم تا کاملاً حل شود. حجم گاز تولید شده را در شرایط متعارفی حساب کنید . این گاز چند گرم پتاس را به صورت محلول کلسا خشی می کند ؟

۱۴- چرا اسید سولفوریک را برای تهیه بسیاری از اسیدهای دیگر به کار می برند ؟

۱۵- می خواهیم رطوبت گازهای زیر را بگیریم کدام يك از آنها را می توان به وسیله اسید سولفوریک غلیظ خشک کرد؟ گاز دی اکسید گوگرد ، گاز سولفید فیدروژن ، گاز اکسیژن ، گاز دی اکسید کربن ، گاز آمونیاک .

۱۶- چرا هالوژنها در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شوند ؟

۱۷- با آن که اکسیژن گازی شکل و گوگرد جامد است چه شواهدی باعث شده است که آنها را در يك خانواده کنار هم قرار دهیم ؟

۱۸- سه طرف شیشه ای بدون پرچسب، هريك محتوی یکی از گازهای : اکسیژن، نیتروژن و آمونیاک می باشد . چگونه هر يك از آنها را تشخیص می دهید ؟

۱۹- آیا می توان برای اثبات اینکه فلئوئور از کلر فعالتر است، گاز فلئوئور را در محلول آبی

کلرید سدیم وارد کرد ؟ چرا ؟

۲۰- چند گرم کلرید آمونیم را باید با پتاس حامد عمل کرد تا ۲۸۰°C گاز آمونیاک در شرایط

متعارفی به دست آید ؟

۲۱- چگونه می توانید سفر را به صفات کلیم تبدیل کنید .

۲۲- $۵/۵۲$ مول از هر يك از کلریدهای عناصر a ، b ، c را در سه ظرف جداگانه در

آب حل کرده و به محلول حاصل نیترات نقره کافی اضافه کرده ایم . وزن رسوبهای کلرید نقره تولید شده به ترتیب $۲/۸۷$ ، $۵/۷۴$ ، $۸/۶۱$ گرم شده است . اولاً تعیین کنید هر يك از عناصر فوق به کدام گروه از جدول تناوبی تعلق دارد ؟ ثانیاً اگر این عناصر در دوره سوم جدول تناوبی قرار گرفته باشند با استفاده از جدول تناوبی نام آنها را بیابید و کلیه واکنشهای انجام شده در این عمل را بنویسید .

۲۳- هريك از مشخصات زير در مورد کدام يك از هالوژنها صدق می‌کند

الف- از همه الكتروليت‌ها قویتر است . ()

ب- در تصفیه بهداشتی آب به‌کار می‌رود . ()

پ- رنگ آن زرد مایل به سبز است . ()

ت- از هالوژنهای دیگر فراوانتر است . ()

ث- فقط از روش الكترولیز می‌توان آن را تهیه کرد . ()

ج- در دمای معمولی مایع است . ()

چ- چسب نشاسته را آبی رنگ می‌کند . ()

ح- در صنعت از آب دریا تهیه می‌شود . ()

خ- در طبیعت یافت نمی‌شود . ()

د- بر آب به شدت اثر می‌کند و اکسیژن آزاد می‌کند . ()

۲۴- در مقابل جمله‌های صحیح حرف (ص) و در مقابل جمله‌های غلط حرف (غ) قرار

دهید.

الف- برای نوشتن روی شیشه می‌توان از اسید پدیديك استفاده کرد . ()

ب- فلورود فعالترین غیر فلزهاست . ()

پ- هر کالر نیز می‌تواند مانند ید دارای ظرفیت ۷ باشد . ()

ت- فلورود چون در خارجی‌ترین سطح انرژی خود، ۷ الكترون دارد می‌تواند مفت‌ظرفیتی

باشد . ()

ث- فعالیت شیمیایی گوگرد از کالر بیشتر است . ()

ج- چون فسر در مقابل هوا خود به‌خود آتش می‌گیرد پس فعالیت شیمیایی آن از نیتروژن

بیشتر است . ()

ح- فلورود می‌تواند کربن را از ترکیاتش خارج کند . ()

۲۵- با آن که ساختمان جامدهای کربن و سیلیسیم شباهت دارد ، ذوب سیلیسیم خیلی

پایین‌تر از کربن است ؟

۲۶- دو عنصر کربن و سیلیسیم اکسیدهایی می‌سازند که فرمول آنها به‌هم شبیه است ، CO_2

و SiO_2 اولی در $78/5^{\circ}C$ - تصفید می‌شود . دومی در حدود $1700^{\circ}C$ ذوب می‌شود و در حدود

$2200^{\circ}C$ می‌جوشد . علت این تفاوت زیاد را در خواص دو جلد نامبرده بیان کنید.

۲۷- هريك از عبارتهای صفحه بعد توصیفی برای نوعی جامد است . عبارتها را به دقت

بخوانید و در کنار هر يك ، حرف مناسبی که نماینده نوع جامد است ، بنویسید .

| نوع جامد | عبارت |
|--------------------|---|
| الف - جامد یونی | - شبکه‌ای از یونهای مثبت که در دریای الکترونی شناور هستند |
| ب - جامد کووالانسی | - ماده‌ای با نقطه ذوب بسیار پائین است |
| ج - جامد مولکولی | - جامد سختی که در مایعات قطبی محلول است |
| د - جامد فلزی | - رسانای خوبی برای الکتریسیته و گرماست |
| | - سخت و شکننده و نارسانای الکتریسیته و گرماست |
| | - فقط در حالت مذاب رسانای الکتریسیته است |

۲۸ - ۵CC از يك محلول پراکسید هیدروژن را اختیار کرده و به آن یدید پتاسیم کافی و چند قطره اسید سولفوریک افزوده ایم . به محلول حاصل کمی چسب نشاسته اضافه کرده ایم ، محلول آبی رنگ شده است ، آزمایش نشان داده است که برای بی رنگ کردن محلول بدست آمده ۱۲۵CC محلول دسی برمات نیو سولفات سدیم مصرف می شود . معادله شیمیایی واکنشهای انجام شده را نوشته و ارزش حجمی پراکسید هیدروژن را محاسبه کنید .

۲۹ - در محلول آب آهک ، گاز دی اکسید کربن وارد کرده ایم محلول ابتدا شیری رنگ و پس از مدتی مجدداً شفاف شده است . معادله واکنشهای انجام شده را بنویسید .

بخش دوم

شیمی ترکیبات کربن

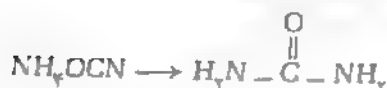
(شیمی آلی Organic Chemistry)

پیش گفتار

مقدمه تاریخی - موضوع و سیر تکاملی شیمی آلی - اگرچه ترکیبهای ماسند قند ، نشانه ، الکل ، نیل و غیره از زمانهای خیلی قدیم شناخته شده بود ، با وجود این ، شیمی این ترکیبات تا اوایل قرن هیجدهم پیشرفتی نکرد. در سال ۱۶۷۵ میلادی ، لومری (Lemery) دانشمند فرانسوی در کتاب مشهور خود با نام «درسهای شیمی» ترکیبهای را که از منابع طبیعی به دست می آید ، به سه دسته تقسیم کرد: ۱- ترکیبهای معدنی ، ۲- ترکیبهای گیاهی ، ۳- ترکیبهای حیوانی. در سال ۱۷۸۴ ، لاوازیه (Lavoisier) نشان داد که تمام ترکیبهای که از منابع گیاهی و حیوانی به دست می آیند ، حداقل دارای کربن و هیدروژن و در بسیاری از موارد دارای نیتروژن نیز می باشند. بررسیهای بعدی نشان داد که در برخی موارد ، یک ترکیب معین را می توان هم از منابع حیوانی و هم از منابع گیاهی به دست آورد . بنابراین آشکار گردید که تفاوت چندانی بین ترکیبهای گیاهی و ترکیبهای حیوانی موجود نیست و لزومی ندارد که آنها را در دو گروه جداگانه مطالعه کنیم. با این ترتیب مواد طبیعی به دو دسته تقسیم شد :

۱- ترکیبهای آلی (Organic Compounds) - این ترکیبها فرآورده هایی از گیاهات و حیوانات هستند ، به زبان دیگر به وسیله موجود زنده ساخته می شوند . ۲- ترکیبهای غیر آلی (Inorganic Compounds) یا معدنی - این ترکیبها از موجودات زنده به دست نمی آیند . ساختمان پیچیده ، قابلیت سوختن و تفاوت های چشمگیر دیگر که بین ترکیبهای آلی و معدنی دیده می شود ، برزیلیوس (Berzelius) را بر آن داشت تا در سال ۱۸۱۵ نظریه و نیروی حیاتی (Vital Force) را ابراز کند .

به عقیده برزیلیوس ، قوانین حاکم بر تهیه ترکیبهای آلی از عناصر سازنده آنها با قوانین حاکم بر چگونگی تشکیل ترکیبهای معدنی تفاوت دارند ، به طوری که ترکیبهای آلی فقط به کمک نوعی نیروی حیاتی پدید می آیند ، بنابراین تهیه آنها از راههای آزمایشگاهی غیر ممکن می نمود . در سال ۱۸۲۸ ، وهلر دانشمند آلمانی توانست سیانات آمونیم را که یک ترکیب معدنی است ، به اوره یعنی ترکیبی که فقط از منابع حیوانی به دست می آمد تبدیل کند :



۱- فردریک وهلر (F. Wohler ، ۱۸۸۲ - ۱۸۵۵)

سنتز اوره از این راه پایه‌های دیوار موجود بین ترکیبهای آلی و ترکیبهای معدنی راست کرد. در سال ۱۸۴۸ کولبه (Kolbe) دانشمند آلمانی، اسیداستیک را از حرارت دادن سیانیدمتیل با پتاس تهیه کرد. با سنتز متان به وسیله برتلو (Berthelot) دانشمند فرانسوی در سال ۱۸۵۶ این دیوار به کلی فرو ریخت. با ارمیان رفتن تفاوت‌های بی‌پایه موجود بین این دو دسته ترکیب، چنین به نظر می‌رسد که استفاده از کلمه‌های آلی و معدنی دیگر لزومی نداشته باشد و می‌توان به جای ترکیبهای آلی از نام ترکیبهای کربن استفاده کرد. در حال حاضر دو نام گذاری فوق با وجود آن که مفهوم حقیقی خود را از دست داده‌اند همچنان مورد استفاده می‌باشند. شاید بتوان برای توجیه ادامه طبقه‌بندی مواد شیمیایی به آلی و معدنی، دلایل زیر را بیان کرد:

۱- تعداد ترکیبهای کربن خیلی بیشتر از ترکیبهای شناخته شده از عناصر دیگر است. (تعداد ترکیبهای آلی مدتهاست که از مرز یک میلیون گذشته است).

۲- اتمهای کربن می‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند و زنجیرهای طویل تشکیل دهند. این خاصیت در عناصر دیگر خیلی کمتر دیده می‌شود.

۳- تمام ترکیبهایی که تاکنون به نام ترکیبهای آلی شناخته شده‌اند دارای کربن می‌باشند. ترکیبهایی مانند منوکسید کربن (CO)، دی‌اکسید کربن (CO_2)، کربنات‌ها (مانند کربنات سدیم Na_2CO_3)، سولفید کربن (CS_2) و غیره که بیشتر در بین مواد معدنی مشاهده می‌شوند معمولاً در مبحث شیمی معدنی بررسی می‌شوند.

هیدروکربنها

در این فصل، بررسی ترکیبات کربن را، هیدروکربنها (Hydrocarbons) که ترکیبهای گوناگونی از کربن و هیدروژن هستند، آغاز می‌کنیم. از آنجا که متان (CH_4) ساده‌ترین هیدروکربن است، ابتدا این ترکیب را بررسی می‌کنیم.

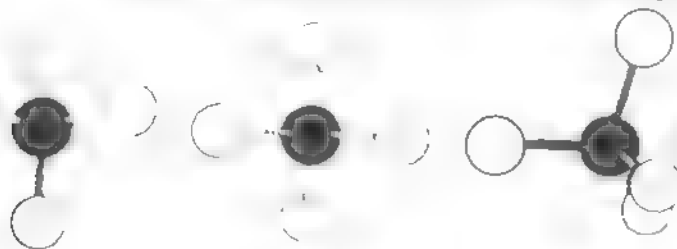
۱- متان CH_4 ، ساده‌ترین ترکیب آلی

متان ساده‌ترین ترکیب آلی است که از یک اتم کربن و چهار اتم هیدروژن تشکیل شده است. همان‌طوری که می‌دانید، نحوه قرار گرفتن آنها در مولکول متان به‌صورتی است که در مجموع یک چهاروجهی منظم به‌وجود می‌آورند. اتم کربن در مرکز و هریک از اتمهای هیدروژن در یکی از رئوس این چهاروجهی قرار می‌گیرند. در نتیجه، زوایای پیوندی برابر $109^\circ, 28'$ می‌باشند. برای نمایش هندسی مولکول متان اتمدهای مختلفی استفاده می‌شود.

۱- روش فرمول‌نویسه و مدل نقطه‌ای - چنان‌که می‌دانید برای سادگی مولکول متان را با فرمول الکترون نقطه‌ای یا گسترده مطابق شکل‌های زیر نشان می‌دهند



۳- روش گلوله و میله (یا گلوله و فنر) - در این روش اتمهای کربن و هیدروژن را به‌صورت گلوله با اندازه و رنگهای مختلف و پیوندهای موجود بین آنها را به‌صورت فنر یا میله نشان می‌دهند. در اینجا نیز زوایای پیوندی با مقدار واقعی مطابقت دارند. از این روش بیشتر به‌منظور نشان دادن آرایش فضایی آنها در مولکول (شکل فضایی مولکول) استفاده می‌شود:



۴- روش به هم فشرده - در این روش اتمها را از گلوله‌های پلاستیکی می‌سازند و شمع آنها متناسب با شمع اتمها انتخاب می‌شود. در اینجا نیز زوایای پیوندی با مقدار واقعی مطابقت دارد. در این روش طول پیونده نیز رعایت می‌شود :

معمولا مدلی را که با این روش بدست می‌آید، مدل فضای پرکن (Space Filling) می‌نامند.



وجود در طبیعت و مرخی حواس - متان یکی از تشکیل دهنده‌های اصلی گاز طبیعی است و بیش از ۹۷ درصد آن را تشکیل می‌دهد. در گازهای حاصل از پالایش نفت نیز موجود است. در حدود ۳۰ درصد گازهای حاصل از تقطیر زغال سنگ متان می‌باشد. چون محصول نهائی تجزیه و تخمیر گیاهان در غیاب هواست، در این رو در معادن زغال سنگ و در سطح مردابها مشاهده می‌شود. (به همین علت گاهی آن را گاز مرداب می‌نامند.) متان خالص گازی است بی‌رنگ و بی‌بو ، از هوا سبکتر است سنگینی آن نسبت به هوا $d = \frac{M}{29} = \frac{16}{29}$ است. می‌دانید که پیوندهای کربن-هیدروژن در مولکول متان قطبی است ولی چون مولکول دارای مرکز تقارن است، متان روعم رفته غیر قطبی می‌باشد و نیروی جاذبه موجود بین مولکولهای آن از نوع نیروهای واندروالی است. به علت کوچکی زیاد مولکول متان ، این نیروها نیز ناچیز بوده و از این رو نقطه ذوب و جوش آن بسیار پایین است و با اندکی انرژی گرمایی می‌توان متان جامد را ذوب یا تبخیر کرد. (نقطه ذوب متان $5^{\circ}\text{C}/182-$ و نقطه جوش آن $5^{\circ}\text{C}/161-$ است). همانطوری که گفتیم متان در دمای معمولی گازی شکل است و به سختی تبدیل به مایع می‌شود .

۱- چگالی گازها نسبت به هوا از تقسیم وزن حجم معینی از گاز بر وزن هوای هم‌حجمش بدست

می‌آید $\left(d = \frac{m}{m}\right)$. اگر شرایط متعارفی باشد و حجم مورد نظر $22/4$ لیتر در نظر گرفته شود می‌توان نوشت $d = \frac{\text{وزن } 22/4 \text{ لیتر از گاز}}{\text{وزن } 22/4 \text{ لیتر هوا}}$. از طرفی می‌دانیم که $22/4$ لیتر از هر گاز ، یک مول

از آن گازی باشد پس به جای وزن $22/4$ لیتر گاز، جرم مولکولی گاز (M) را قرار می‌دهیم. در شرایط متعارفی هر لیتر هوا در حدود $1/293$ گرم وزن دارد که وزن $22/4$ لیتر آن تقریباً 29 گرم می‌گردد.

پس برای تعیین چگالی یک گاز معمولا جرم مولکولی آن را بر ۲۹ تقسیم می‌کنند $\left(d = \frac{M}{29}\right)$.

پرسش ۱- باتوجه به مقدار کم نیروهای واندروالی میان مولکولهای متان توضیح دهید که چرا نمی توان این گاز را تنها با سرد کردن و بدون متراکم نمودن به مایع تبدیل نمود .

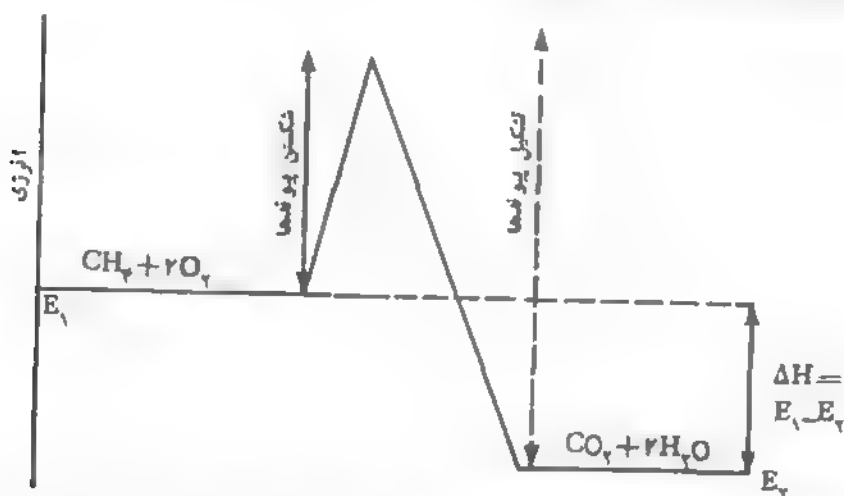
پرسش ۲- آزمایش نشان می دهد که حلالیت متان در آب بسیار کم ولی درحلالهای آلی نظیر نفت وبنزین زیاد است. علت را توضیح دهید.

درمقام مقایسه با سایر ترکیبهای آلی، متان ترکیبی بسیار پایدار است و تا دمای ۱۰۰۰ درجه تجزیه نمی شود .

سوختن متان - مخلوط يك حجم متان و دو حجم اكسیژن، به كمك شعله یا جرقه الكتریکی منفجر می شود. به همین جهت، اغلب درمعدن زغال سنگ انفجارهایی صورت می گیرد و خسارهای جانی و مالی فراوان دارد می سازد . از سوختن متان، مقداری دیاكسید کربن و آب وازهمه مهمتر مقدار قابل توجهی گرما تولید می شود. گرمای سوختن مولی متان ۱۹۴ کیلوکالری است و این مقدار گرما از سوختن يك مول از این گاز به دست می آید :



به یاد دارید که این مقدار انرژی تفاوت بین انرژی مصرف شده برای شکستن پیوندها در مولکول متان و اكسیژن و انرژی حاصل از تشکیل پیوندهای میان اتمهای پیدروژن و اكسیژن و همچنین اتمهای کربن و اكسیژن می باشد .



توجه چگونگی پیدایش گرمای سوختن متان- باتوجه به جدول انرژی پیوند، انرژی پیوند C-H برابر ۹۸ کیلوکالری می باشد . بنابراین برای شکستن چهار پیوند C-H درمولکول متان (۴×۹۸=۳۹۲) کیلوکالری انرژی لازم است . همچنین انرژی مصرف می شود . همچنین انرژی لازم برای شکستن پیوند O=O در مولکول اكسیژن برابر ۱۱۹ کیلوکالری است که چون در معادله سوختن کامل متان

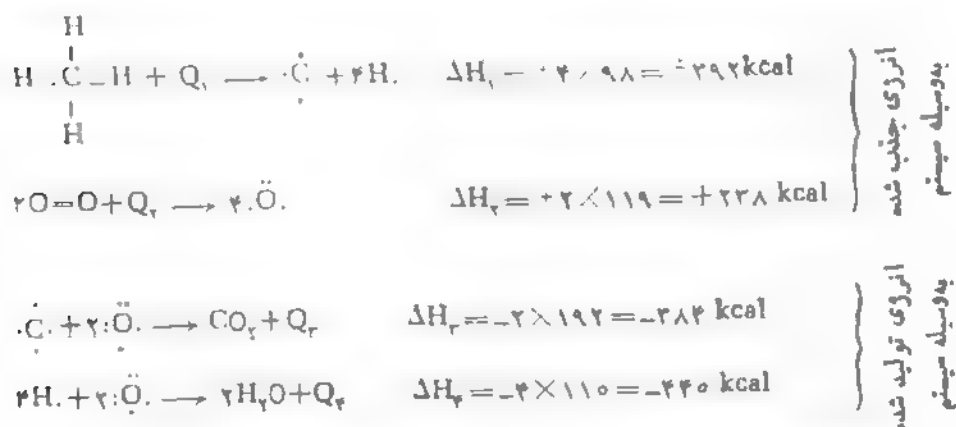
دومولکول اکسیژن مصرف می‌شود از این رو ($2 \times 119 = 238$) کیلوکالری انرژی نیز در این مورد مصرف می‌شود. با این ترتیب جمع کل انرژی مصرف شده برای شکستن پیوندها برابر ($238 + 392 = 630$) کیلوکالری می‌باشد.

حال به محاسبه انرژی حاصل از تشکیل پیوندهای پر دازیم. چون انرژی پیوند $C=O$ برابر ۱۹۲ کیلوکالری می‌باشد پس انرژی تولید شده از پیدایش یک مول CO_2 از انهای کربن و اکسیژن برابر ($2 \times 192 = 384$) کیلوکالری است. انرژی پیوند $O-H$ برابر ۱۱۰ کیلوکالری و انرژی آزاد شده از پیدایش دومول آب از انهای هیدروژن و اکسیژن برابر ($4 \times 110 = 440$) کیلوکالری می‌باشد. با این ترتیب جمع کل انرژی تولید شده از تشکیل پیوندها برابر ($384 + 440 = 824$) کیلوکالری خواهد بود.

چون درشیمی مقدار گرمایی را که سیستم جذب می‌کند با علامت مثبت و مقدار گرمایی که تولید می‌نماید با علامت منفی نشان می‌دهند، بنابراین در واکنش سوختن متان، مقدار گرمای آزاد شده به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$\Delta H = +630 - 824 = -194 \text{ kcal/mole}$$

می‌توان مقادیر گرمای جذب شده و تولید شده طبق قرارداد بالا را به صورت زیر خلاصه کرد:



چون انرژی آزاد شده جمع جبری انرژیهای جذب شده و تولید شده می‌باشد، بنابراین

$$\Delta H = (\Delta H_1 + \Delta H_2) + (\Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Delta H = (+392 + 238) + (-384 - 440) = -194 \text{ kcal}$$

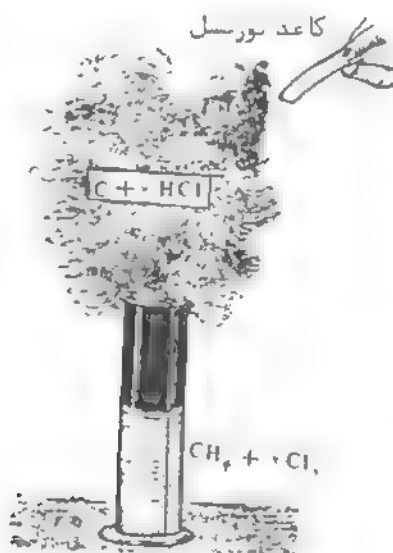
چنانکه ملاحظه می‌شود، سوختن متان یک واکنش گرمازا است که در آن، سیستم مقداری انرژی از دست می‌دهد و به همین علت ΔH آن منفی است. بدیهی است که در یک واکنش گرماگیر که سیستم در آن مقداری انرژی جذب می‌کند، ΔH مثبت خواهد بود.

سوختن کامل متان از نظر تولید انرژی حرارتی قابل استفاده می باشد (استفاده از گاز طبیعی به عنوان سوخت). در صنعت از سوختن ناقص متان استفاده کرده، دوده تهیه می کنند.

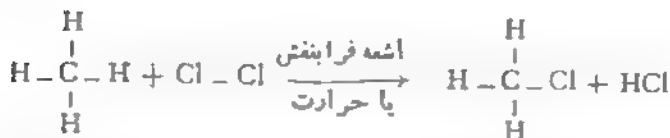


ماده اخیر در صنایع لاستیک سازی، رنگ سازی، تهیه واکس و غیره مصرف فراوانی دارد.

کلرآسیون متان - مخلوط گاز متان و کلر در مقابل نور مستقیم منفجر شده، دوده و کلرید تیدروژن تولید می کند. چنین واکنشی به علت آنکه کلیه پیوندهای بین اتمهای تشکیل دهنده شکسته شده و ساختمان چهاروجهی مولکول متان درهم می ریزد. اصطلاحاً واکنش تخریبی نامیده می شود. واکنش



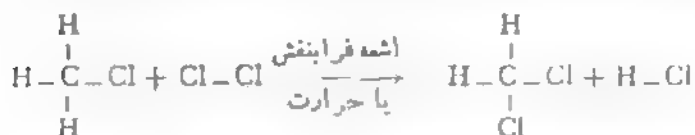
متان و گاز کلر در برابر اشعه فرابنفش و یا در دمای ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه به نحو متفاوتی صورت می گیرد و در نتیجه کلرید تیدروژن و ترکیبی به فرمول CH_3Cl حاصل می شود. این عمل را کلرآسیون می نامند. محصول آلی واکنش $\text{CH}_3\text{-Cl}$ ، کلرید متیل^۱ یا کلرومتان نام دارد. واکنش کلرآسیون متان نمونه ای از واکنشهای جانشینی است، زیرا در این واکنش یک اتم کلر، جای یک اتم تیدروژن را می گیرد.



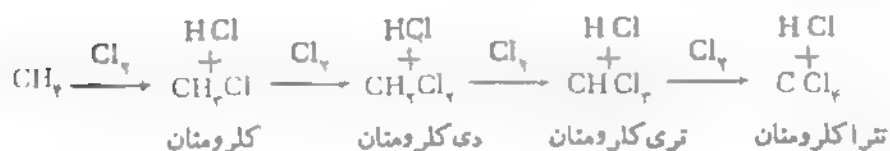
۱- گروه CH_3 - را که از برداشتن یک تیدروژن از متان حاصل شده و بنابراین یک طرفیتی

می باشد گروه متیل می نامند.

با ادامه کلراسیون، کلرید متیل بیرنخت تأثیر کلر به CH_3Cl (دی کلرومتان) تبدیل می شود. در این عمل یکی دیگر از اتمهای تیدروژن در مولکول کلرید متیل به وسیله يك اتم کلر حاشیه می گردد.



به همین ترتیب اتمهای تیدروژن باقیمانده بر روی کرس میر می تواند به وسیله اتمهای کلر حاشیه شود و دوترکیب آلی دیگر به نامهای تری کلرومتان یا کلروفرم CHCl_3 و تترا کلرومتان یا تترا کلرید کرس CCl_4 به دست می آید. کلروفرم به عنوان د روی بهوشی و تترا کلرید کرس به عنوان حلال به کار می رود. ماده احیره علت سنگینی (چگالی بخار آن نسبت به هوا $d = \frac{M}{29} = \frac{154}{29}$ است) و غیر قابل اشتعال بود در بعضی موارد بیر به عنوان آتش نشان مصرف می شود. واكشهای متوالی کلراسیون متان را می توان به صورت زیر خلاصه نمود :



چگونگی واكش کلراسیون - برای پی بردن به چگونه کی کلراسیون متان و نقش اشعه فرابنفش در این عمل به جاست مطالعه خود را با پرسشهایی مانند زیر آغاز کنیم :

چگونه مولکول متان به مولکول کلرید متیل تبدیل می شود؟ آیا این تبدیل طی يك مرحله صورت می گیرد یا از مراحل مختلفی می گذرد؟ اگر واكش چند مرحله ای است، این مرحله ها چگونه انجام می شوند؟ بالاخره نقش اشعه فرابنفش یا حرارت در این واكش چگونه است؟

برای آغاز واكش کلر با متان در ابتدا باید پیوندی شکسته شود. جدول انرژی پیوند نشان می دهد که انرژی لازم برای گسستن پیوند $\text{C}-\text{H}$ خیلی بیشتر از انرژی لازم برای شکستن پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ می باشد. سایر این منطقی به نظر می رسد که تحت تأثیر اشعه فرابنفش و دردمای معمولی ابتدا پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ به صورت دیر شکسته می شود. می دانید که این عمل به ۵۸ کیلوکالری برمول انرژی نیاز دارد.



معمولا يك اتم (ماسد کلر) و یا گروهی متشکل از اتمها را که دارای يك الکترون معمره باشد، «رادیکال آزاد» می نامند. رادیکال آزاد کلر می تواند يك اتم تیدروژن از مولکول متان

بگیرد و کلرید هیدروژن همراه با يك رادیکال آزاد متیل ایجاد کند .

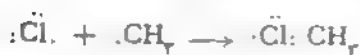


رادیکال آزاد متیل ، به موبه خود می تواند به يك مولکول کلر حمله کرده و با گرفتن يك اتم کلر از آن يك رادیکال آزاد کلر بر جای گذارد .



این اعمال همچنان زنجیره وار تکرار می شود و به همین دلیل این گونه واکنشها را واکنش زنجیره ای (Chain Reaction) می نامند .

با پیشرفت واکنش زنجیره ای به تدریج بر غلظت CH_3Cl افزوده شده و از غلظت متان کاسته می شود. از طرفی چون رادیکالهای آزاد متیل و کلر بسیار فعال هستند ممکن است به گونه های دیگری در واکنش شرکت کنند مثلا :



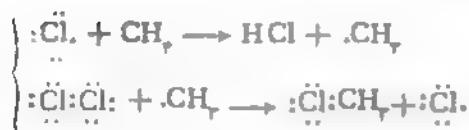
این واکنشها باعث از بین رفتن رادیکالهای آزاد می شوند و در نتیجه واکنش زنجیره ای متوقف می گردد .

سایر واکنشهای زنجیره ای نیز مانند واکنش زنجیره ای فوقی به مرحله زیر انجام می گیرند :

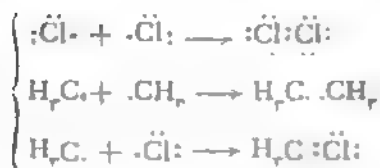
۱- مرحله آغازی (Initiation Step) مانند :



۲- مرحله انتشار (Propagation Step) مانند :



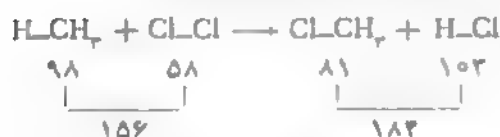
۳- مرحله پایانی (Termination Step) مانند :



بررسی جزء به جزء مراحل واکنش را اصطلاحاً «مکانیسم واکنش» می‌نامند. در پایان یادآور می‌شویم که واکنش‌های حاشیبه‌ای نظیر واکنش کاراسیون متان را که در طرز شکل ر دیگال‌آرادیسم می‌گیرند، واکنش حاشیبه‌ای رادیکالی می‌نامند.

بررسی کلوکالریون متان از دیدگاه انرژی پیوندی - در جدول مناس، به کارید متیل دو نوع پیوند، یکی پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ و دیگری پیوند $\text{H}-\text{C}$ می‌شکند. چنان که می‌داند، شکست پیوندهای سمیایی منظم صرف مقداری انرژی است. شکست پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ ، ۵۸ کیلوکالری بر مول و شکست پیوند $\text{C}-\text{H}$ به ۹۸ کیلوکالری بر مول دارد. سایر این مجموع انرژی مصرف شده در این مورد برابر:

$156 = 58 + 98$ کیلوکالری بر مول می‌باشد. در عین حال در این واکنش دو نوع پیوند، یکی پیوند $\text{H}-\text{Cl}$ و دیگری پیوند $\text{H}-\text{C}$ تشکیل می‌دهد. شکل پیوندها با آزاد شدن مقداری انرژی همراه است. در این مورد چون انرژی پیوند $\text{C}-\text{Cl}$ برابر ۸۱ کیلوکالری و پیوند $\text{H}-\text{Cl}$ برابر ۱۰۳ کیلوکالری می‌باشد، جمعاً $184 = 81 + 103$ کیلوکالری بر مول انرژی تولید می‌شود. هرگاه ماسد قبل انرژی جذب شده به وسیله سیستم را با علامت مثبت و انرژی تولید شده را با علامت منفی در نظر بگیریم، گرمای واکنش کاراسیون متان به صورت زیر به جاسه می‌شود:



$$\Delta H = 156 - 184 = -28 \text{ kcal/mole}$$

بدیهی است که چون ΔH در این واکنش منفی است، واکنش گرمایا می‌باشد.

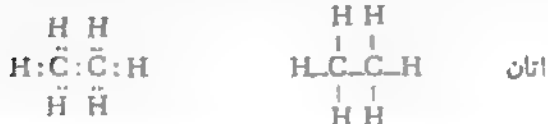
اثر سایر هالوژنها بر متان (هالوژناسیون متان) - می‌داند که با زیاد شدن عدد اتمی هالوژن فعالیت شیمیایی آن کم می‌شود. به همین دلیل اثر برم بر متان کاملاً شبیه اثر کلر می‌باشد ولی واکنش کندتر صورت می‌گیرد. بد اصولاً بریدن پی تأثیر است. ترفاوتور بریدن مقدری شدید است که حتی در تریکی و دمی معمولی کنترل آن مشکل است و واکنش تخریبی صورت می‌گیرد. بنابراین شدت واکنش هالوژنها با هال متابه فعالیت شیمیایی آنها در سیر واکنش هاست



۲- لیبروگرینهای هم‌خانواده متان

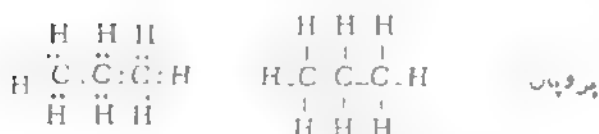
فلا با ساده‌ترین ترکیب آلی یعنی متان CH_4 آشنا شدید. اگر به جای یک لیبروژن متان،

يك گروه متیل ($-\text{CH}_3$) قرار دهیم. ترکیب دیگری به دست می آوریم که دارای دو اتم کربن و شش اتم هیدروژن است و اتان نام دارد :



به همین ترتیب اگر معادله یکی از تئدریژن‌های اتان را گروه متیل ($-\text{CH}_3$) قرار دهیم

عضو بعدی این خانواده یعنی پروپان به دست می آید :



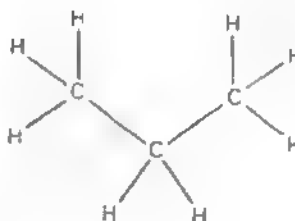
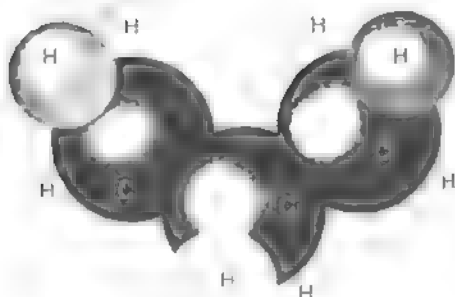
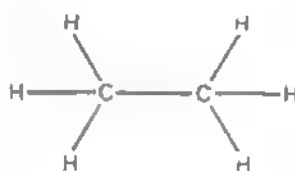
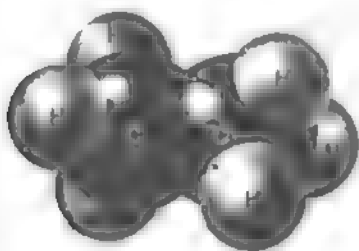
در اینجا اگر معادله اس تئدریژن‌ها را به یکدیگر ملاحظه می‌شود که هر ترکیب با ترکیب بعدی

با قبلی خود فقط در یک ($-\text{CH}_2-$) اختلاف دارد این نوع برکسات را که تفاوت آنها در یک یا چند

($-\text{CH}_2-$) می باشد هومولوگ (Homologous) می نامند

آرایش فضایی هر یک از اتمهای کربن در مولکولهای اتان و پروپان نیز مانند متان چهاروجهی

است و بنابراین رویای پیوندی $\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}$ و $\text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}$ همگی ماسه رویای پیوندی در متان برابر $109^\circ 28'$ می باشند. مدل‌های زیر ساختمان مولکولی اتان و پروپان را مجسمه می نمایند.



همانطورى كه گفته شد در اين تركيبها ، هر اتم كربن با ۴ اتم هيدروژن و با بعدى خود در يك

($-CH_2-$) تفاوت دارد . يعنى به اراى هر اتم كربن ، دو اتم هيدروژن به هيدروكربن قلى اضافه مى شود . پس اگر تعداد اتم كربن n باشد تعداد اتم هيدروژنها $2n$ خواهد بود . رصرفى خوب مثال كه، دليل عمو اين خانواده است ، خود دو اتم هيدروژن بيشتر از $-CH_2-$ دارد ، پس مى توان فرمول كلى هيدروكربنهاى اين خانواده را $2H + n(CH_2)$ نوشت . اين فرمول را معمولاً براى ساده گى به صورت C_nH_{2n+2} مى نويسند ، يعنى در اين هيدروكربنها تعداد اتمهاى هيدروژن در هر مولكول 2 اتم بيشتر از 2 برابر تعداد اتمهاى كربن است .

با اين ترتيب در اين خانواده بعد از پروپان ، تركيبى با فرمول C_4H_{10} خواهد داشت ($n=4$)

اسم پس $2 + 4 \times 2 = 10$ اتم هيدروژن بولى نام دارد و فرمول گسترده آن را مى توان به صورت زير نوشت :



چون $n=4$ ، $(CH_2)_4$ ، C_4H_{10} ، پروپان ، (C_3H_8) و بولى ، (C_4H_{10}) و ساير اعضا ،

اين خانواده همگى از كربن و هيدروژن ساخته شده اند . دين جهت آنها را هيدروكربن مى دهند .
 اصطلاح ديگر چون در اين خانواده اتم هيدروژن با چهار اتم ديگر پيوسته اند ، هيدروكربن
 ر شده ، Saturated Hydrocarbon ناميده مى شوند و مشابه فراداد نام آلکان (Alkane) به آنها
 الحاق مى شود .

۲-۱- ايزومري

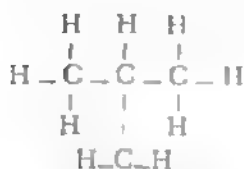
مايلى و در رسهاى گوماساگون نشان مى دهد كه در نوع ماده ، فرمول مولكولى C_4H_{10}

، در يك رستريز حى خواص بى كمديگر تفاوت دارند . جدول زير ، رضى و بزرگهائى تركيبى

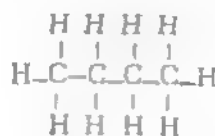
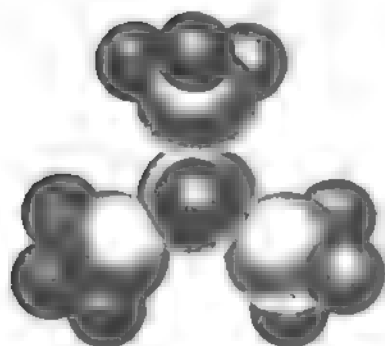
اين دو ماده را نشان مى دهد .

| ماده شماره ۲ | ماده شماره ۱ | وير كيه |
|--------------|--------------|--------------------------------------|
| ۱۵۹ | ۱۳۸ | نقطه ذوب °C |
| -۱۲ | ۰ | نقطه جوش °C |
| ۰/۶۰۴ | ۰/۶۲۲ | وزن حجمى مايع (در °C -۲۰) |
| ۱۳۲۰CC | ۱۸۱۳CC | ميزان حل شدن در ۱۰۰CC الكل معمولى |

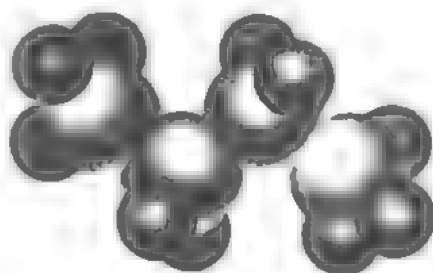
چگونه می‌توان این واقعیتها را توجیه کرد ؟ با توجه به دانسته‌های قبلی ، در مورد تأثیر ساختمان مواد بر روی خواص آنها آیا می‌توان چنین فرض کرد که این دو ماده تیر ساختمان متفاوتی داشته باشند؛ هر گاه در صد بدسیم، که آرایشهای ممکن را برای مولکول C_4H_{10} به صورت گسترده روی کاغذ بیاوریم، مشاهده خواهیم کرد که دو امکان زیر وجود دارد :



«ب»



«الف»

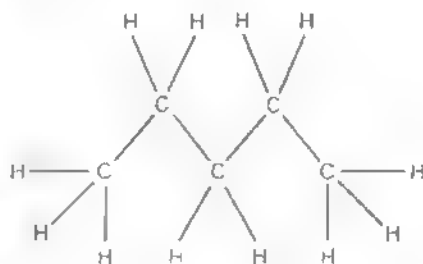
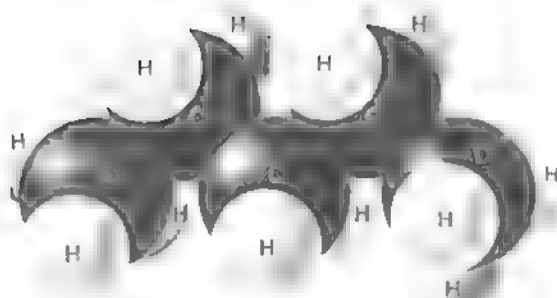
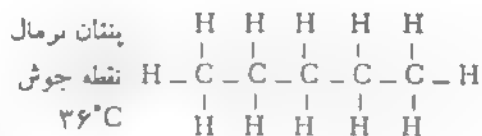


مررسی تجربی وجود دو نوع ماده را به آرایشی فوق تأیید می‌نماید و نشان می‌دهد که ماده شماره ۱ (در جدول) دارای فرمول گسترده «الف» و ماده شماره ۲ دارای فرمول گسترده «ب» می‌باشد .

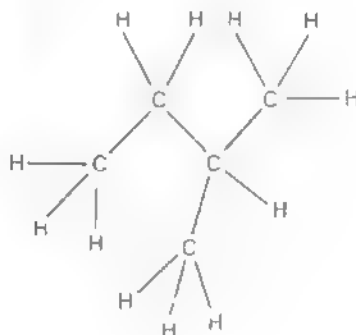
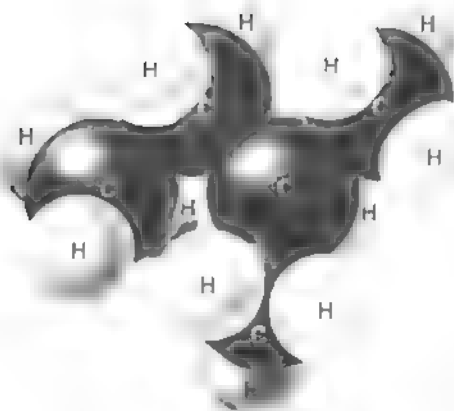
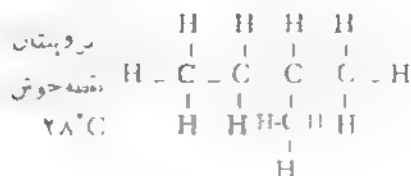
مواد مختلفی که مانند دو ماده فوق دارای فرمول مولکولی یکسان هستند، ایزومر^۱ نامیده می‌شوند . بدیهی است که در مورد C_4H_{10} برای نام گذاری دو ماده فوق نمی‌توان به کلمه بوتان اکتفا کرد . در قدیم برای نام گذاری ماده شماره ۱ با فرمول «الف» نام بوتان نرمال و برای ماده شماره ۲ با فرمول «ب» نام ایزوبوتان را به کار می‌بردند . به طوری که در جدول ملاحظه می‌کنید ایزو کربن سیر شده با زنجیر مستقیم (بوتان نرمال) ، نسبت به ایزو کربن سیر شده با شاخه جاسی یا فرعی (ایزوبوتان) نقاط ذوب و حوش بالاتری دارد . برای توجیه این مطلب می‌توان گفت، در مورد اول مولکولها بهتر می‌توانند به یکدیگر نزدیک شوند .

۱- ایزومر (Isomer) از دو کلمه یونانی Isos به معنی یکسان ، و meros به معنی اجزاء گرفته شده است .

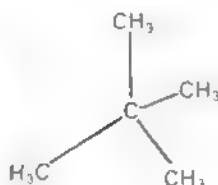
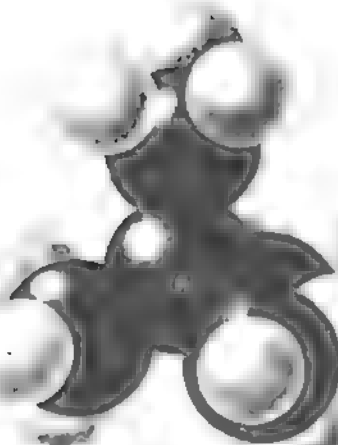
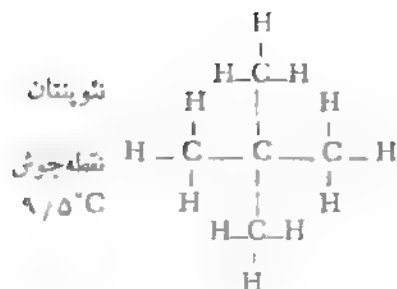
عضو بندی این خانواده دارای فرمول C_5H_{12} است و پنتان نامیده می شود. در اینجا بهر باتوجه به چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن ، برای پنتان سه فرمول گسترده مختلف می توان نوشت :



(a)



(b)



بارهم ملاحظه می‌شود که هر قدر تعداد شاخه‌های حاسی بیشتر باشد نقطه جوش پائین تر است
پنتان نرمال، ابروپنتان و نشو پنتان سه بایکدیگر را در جدول زیر همراه ترکیب دارای فرمول مولکولی C_5H_{12} می‌باشد.

۴- دستوری برای نام‌گذاری لیدروکربنها

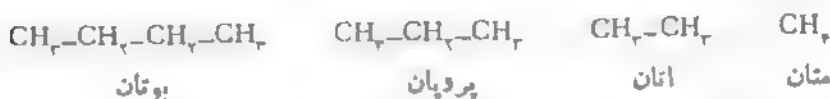
در بالا با نامهای معمولی چند لیدروکربن سیر شده ماسد متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان که به ترتیب دارای یک، دو، سه، چهار و پنج اتم کربن می‌باشند آشنا شدید. به طوری که ملاحظه شد برای تشخیص ایزومرهای بوتان از یکدیگر از کلمه‌های نرمال و پرو و برای تشخیص ایزومرهای پنتان از کلمه‌های نرمال، ایزو و نشو استفاده کردیم. جدول زیر نام معمولی چند لیدروکربن دیگر این خانواده و تعداد ایزومرهای آنها را نشان می‌دهد.

| نام | هگزان | پنتان | اکتان | سان | دکان |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| فرمول | C_6H_{14} | C_5H_{12} | C_8H_{18} | C_9H_{20} | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ |
| تعداد ایزومر | ۵ | ۹ | ۱۸ | ۳۵ | ۷۵ |

همان‌طور که جدول نشان می‌دهد ، هگزان دارای ۵ ایزومر است که با استفاده از نام‌های قدیمی فقط می‌توان سه ایزومر را نام گذاری کرد. بدیهی است که در تئیدروکربن‌های سنگین‌تر با کمبود نام بیشتری مواجه می‌شویم. دانشمندان برای حل این مشکل روی قراردادهای ویژه‌ای توافق کردند که بر اساس آنها به آسانی می‌توان کلیه ایزومرهای يك ماده را نام گذاری کرد. مرجع صلاحیت‌دار در این مورد، انجمن جهانی مربوط به شیمی و کاربردهای آن معروف به ایوپاک (IUPAC)^۱ می‌باشد که تصمیم‌های آن در اغلب موارد توسط کلیه کشورهای جهان رعایت می‌شود.

دستور ایوپاک برای نام گذاری تئیدروکربنها به‌طور کلی می‌توان تئیدروکربنها را به دو دسته تقسیم کرد :

دسته اول تئیدروکربنهائی که دارای شاخه‌فرعی (شاخه جانبی) نیستند، یعنی هر کربن در آنها حداکثر به دو کربن دیگر متصل است. دسته دوم تئیدروکربنهائی که دارای شاخه فرعی هستند ، که در آنها لااقل یکی از کربنها به بیش از دو کربن دیگر وصل شده است. چهار تئیدروکربن اول دارای نام اختصاصی هستند :



برای نام گذاری تئیدروکربن‌های بعدی ابتدا عدد یونانی^۲ نماینده تعداد اتم‌های کربن را می‌نویسند و آن را به (- ان) ختم می‌کنند. به‌طور کلی برای تئیدروکربن‌ها صرف‌نظر از داشتن یا نداشتن شاخه فرعی چنین نام‌هایی را به کار می‌برند. معمولاً^۳ برای مشخص کردن ایزومری که شاخه فرعی ندارد ، از کلمه نرمال استفاده می‌کنند مانند :



دیدید که امکان پیداشدن ایزومری که دارای شاخه فرعی است اربوتان شروع می‌شود. بازپاد شدن تعداد اتم‌های کربن ، تعداد ایزومرها به نحو قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. برای مثال C_6H_{14} دارای ۵ ایزومر می‌باشد. دانشمندان تاکنون توانسته‌اند که کلیه ۷۵ ایزومر مربوط به تئیدروکربن‌های C_6 تا C_{10} را به روش سنتز بسازند.

ایزومرهای بوتان بر طبق قاعده نام گذاری ایوپاک به‌صورت زیر نام گذاری می‌شوند.

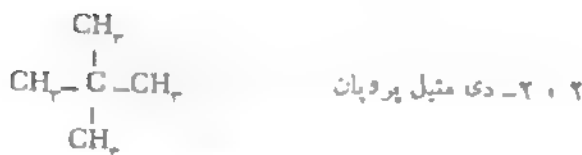


۱- International Union of Pure and Applied Chemistry

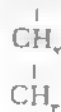
۲- اعداد یونانی اریح به بعد به قرار زیرند ، پنتا - پنج ، هکرا - شش ، هپتا - هفت ، اکتا - هشت ، ننا - نه ، دکا - ده و

نام ۲- متیل پروپان کاملاً قابل قبول است، زیرا شاخه اصلی (بلندترین شاخه) دراصل پروپان بوده است که از روی دومین کربن آن یک ئیدروژن برداشته شده و به جای آن یک گروه متیل ($-\text{CH}_3$) قرار گرفته است.

برطبق قاعده بالا سه ایرومر پنتان به صورت زیر نام گذاری می شوند.



۳- متیل، بوتان به این علت انتخاب شده است که شاخه اصلی بوتان است که از روی دومین کربن (محدوده گذاری کربنها) ارسامنی که به شاخه فرعی نزدیکتر می باشد صورت گرفته است)، یک ئیدروژن برداشته و به جای آن یک گروه متیل قرار داده ایم. باید توجه داشت اگر این ایرومر به صورت فرمول $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ نوشته شود، ایرومر جدیدی به شمار نمی رود. زیرا همیشه بلندترین شاخه

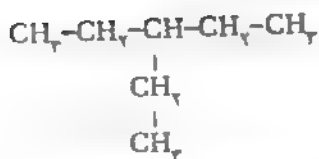


شاخه را در نظر تعداد کربن، رنجیر اصلی محسوب می شود و این ماده همان ۲- متیل بوتان خواهد بود. در مورد ۲، ۲- دی متیل پروپان، چون هر دو اتم ئیدروژن یک کربن شماره ۲ برداشته شده عدد ۲ را دوبار تکرار کرده ایم و چون به جای ئیدروژنها دو گروه متیل قرار گرفته، اصطلاح «دی» قبل از متیل به کار رفته است.

تمرین: فرمولهای گسترده پنج ایرومر هگزانو بسید و آنها را مطابق روش فوق نام گذاری کنید. به طوری که مشاهده شد، ئیدروکربنها دارای شاخه فرعی را مشتقاتی از ئیدروکربنها ساده تر دانستیم که به جای بعضی از ئیدروژنها آنها گروه متیل قرار گرفته است. در ئیدروکربنها سبکتر، ممکن است گروههای دیگری مانند $-\text{C}_2\text{H}_5$ و $-\text{C}_3\text{H}_7$ نیز جانشین ئیدروژنها را زنجیر

۱- معمولاً به گروههایی نظیر متیل ($-\text{CH}_3$) که ما در داشتن یک ئیدروژن ارمین و اتیل $-\text{C}_2\text{H}_5$ که از اتان C_2H_6 و پروپیل $-\text{C}_3\text{H}_7$ که از پروپان C_3H_8 بدست آمده اند، نیان یا رادیکال نیز می گویند.

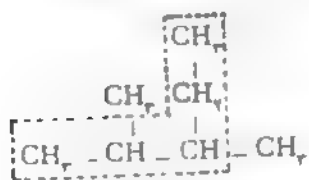
اصلی شود، مثلاً یکی از ایزومرهای هپتان C_7H_{16} به صورت زیر می باشد :



که چون به جای یک تیدروژن از سومین کربن پنتان، یک گروه اتیل قرار گرفته است، آنرا ۲- اتیل پنتان می نامند .

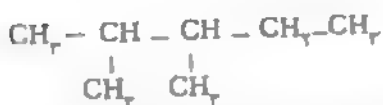
به طوری که ملاحظه می شود گروه $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_3)$ اتیل نام گرفته است این نام به این ترتیب به دست آمده است که پسوند (- ان) در آخر تیدروکس را به (- یل) تبدیل کرده اند. در مورد پروپان اگر اتم تیدروژن را از یکی از کربنهای اول با آخر برداریم، بنیان باقیمانده بنیان پروپیل نام می گیرد $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3)$ ، ولی اگر از کربن وسطی یک تیدروژن برداشته شود، بنیان باقیمانده را ایزوپروپیل می نامند $(\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3)$ یا $(\text{CH}_3 > \text{CH})$. هنگام استفاده از قواعد نام گذاری ایوپانک باید به نکات زیر توجه داشت :

۱- طولانی ترین زنجیر از نظر تعداد کربن، زنجیر اصلی به حساب می رود. مثلاً در فرمول زیر :



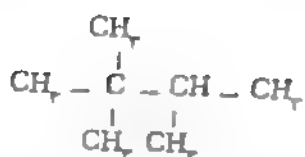
با آنکه در روی کاغذ، چهار اتم کربن در روی یک خط مستقیم نوشته شده است ولی همان طور که مشخص شده ، زنجیر اصلی پنتان است . پس نام تیدروکس بالا ۲، ۳ - دی متیل پنتان است (چرا ؟) و باید آنرا ۲ - متیل - ۳ - اتیل پنتان نامید .

۲ - شماره گذاری باید از جهتی انجام گیرد که مجموع شماره هایی که به شاخه های فرعی داده شده است ، کوچکترین مقدار را داشته باشد . مثلاً در تیدروکس بالا که بهتر است فرمول آن را به صورت زیر نوشت :



چنانکه گفته شد نام ۲، ۳ - دی متیل پنتان صحیح است و باید آن را ۳، ۴ - دی متیل پنتان نامید.

۳ - اگر روی یک کربن دو شاخه فرعی قرار گرفته باشد، عددی که شماره آن کربن را تعیین می کنند دوبار تکرار می شود مانند :

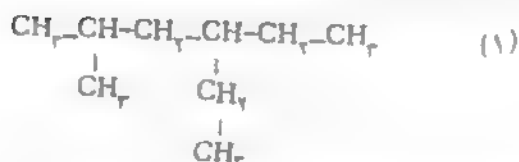


۳، ۲، ۲ - تری متیل بوتان

(با توجه به توضیح بند ۲ نام ۳، ۲، ۲ - تری متیل بوتان صحیح نیست.)

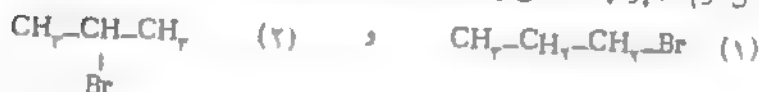
۴ - اگر در یک تیدروکربن دو یا چند گروه مختلف امتخلاف شده باشد ، ابتدا بنیان ساده تر

وسپس بنیان یا بنیانهای سنگین تر را ذکر می کنند. مثال :



۲ - متیل - ۴ - اتیل هگزان^۱

استفاده ارفاعده ایوپاک برای نام گذاری مشتقات هالوژن دار تیدروکربنها - در این مورد بر در قدیم معمولاً ابتدا نام هالوژن را که به (- ید) ختم می شود ، ذکر می کردند و بعد نام بنیان تیدروکربن را می آوردند ، مانند $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ (کلرید متیل) و $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$ (برمید اتیل) می دانید که فرمول گسترده مشتق بر مبنای پروپان را می توان به دو صورت زیر نوشت :



که اولی را برمید پروپیل و دومی را برمید ایزوپروپیل می نامند .

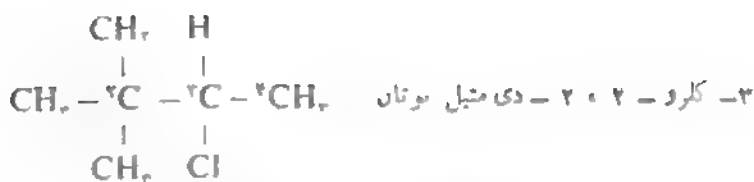
باز یاد شدن تعداد اتمهای کربن ، بر تعداد ایزومرها افزوده می شود ، و نام گذاری دشوار تر می گردد. در این مورد نیز مانند نام گذاری تیدروکربنها ارفواعده نام گذاری ایوپاک استفاده می کنند بدین ترتیب که ابتدا شماره کربنی را که هالوژن روی آن جانشین شده است و سپس نام هالوژن که به (- و) ختم شده است ذکر می کنند. آنگاه تیدروکربن زنجیر اصلی را نام می برند. ذکر نام هالوژن مقدم بر الکیل است .

مثالهای زیر نمونه هایی از نام گذاری مشتقات هالوژن دار می باشد .



۱ - در روش ایوپاک بنیانها را به ترتیب حروف الفبای لاتین نیز ذکر می کنند . مثلاً

همین ترکیب را ۴ - اتیل - ۲ - متیل هگزان می گویند .



تمرین- فرمول گسترده و نام ایرومرهای $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ را بنویسید

حل چند تمرین ساده برای رسیدن به فرمول مولکولی هیدروکربنها .

۱- چگالی به حالت بخار یک هیدروکربن سیر شده نسبت به هوا برابر ۲ است . حریم مولکولی و فرمول مولکولی آن را تعیین کنید .

حل - به یاد دارید که چگالی نسبت به هوا از رابطه $d = \frac{M}{29}$ بدست می آید . پس می توان نوشت $d = 29$ و از آنجا $M = 58 = 29 \times 2$ پس حریم مولکولی این هیدروکربن برابر ۵۸ است . از طرفی فرمول عمومی هیدروکربنهای سیر شده به صورت $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ نوشته می شود . یعنی هر مولکول گرم آن شامل n اتم گرم کربن یعنی $12n$ گرم و $(2n+2)$ اتم هیدروژن یعنی $2n+2$ گرم می باشد . پس حریم مولکولی آن در حسب n برابر $12n + 2n + 2$ یعنی $14n + 2$ گرم می گردد و می توان نوشت :

$$14n + 2 = 58 \rightarrow 14n = 56 \rightarrow n = \frac{56}{14} = 4$$

در نتیجه فرمول هیدروکربن سیر شده مورد نظر به صورت $\boxed{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ است .

۲- آزمایش نشان داده است که یک لیتر اربچار یک هیدروکربن سیر شده در شرایط متعارفی

۱/۹۷ گرم وزن دارد . حریم مولکولی و فرمول مولکولی آن را تعیین کنید

حل- وزن یک مولکول گرم اربا این هیدروکربن یعنی وزن $22/4$ لیتر آن در شرایط متعارفی

برابر $M = 22/4 \times 1/97 \approx 22$ می شود پس می توان نوشت :

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 14n + 2 = 22 \quad 14n = 20 \quad \boxed{n = 3}$$

پس فرمول هیدروکربن C_3H_8 (پروپان) است .

۳- ارسوختن کامل ۱/۱۲ لیتر چهار یک هیدروکربن سیر شده در شرایط متعارفی ۱۱ گرم

CO_2 تولید می شود . فرمول مولکولی هیدروکربن را تعیین کنید :

حل- فرمول عمومی سوختن هیدروکربنهای سیر شده را می توان به صورت زیر نوشت :



به طوری که ملاحظه می شود ارسوختن کامل هر مول هیدروکربن $(22/4)$ لیتر در شرایط متعارفی

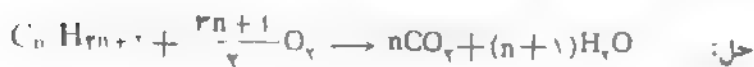
n مول دی اکسید کربن ($44 \times n$ گرم) به دست می آید پس می توان نوشت :



از این تناسب می توان نوشت

$$n = \frac{22/4 \times 11}{1/12 \times 44} = 5 \quad \text{و} \quad \text{یعنی ۵ مول } C_5H_{12} \text{ مورد نظر } C_5H_{12} \text{ است.}$$

۴- یثیدروکربن سیر شده، ۸ برابر حجم خود (به حالت گاز) اکسیژن برای سوختن کامل لازم دارد. فرمول مولکولی این یثیدروکربن را معین کنید.



| (مول) حجم یثیدروکربن | (مول) حجم اکسیژن |
|----------------------|------------------|
| ۱ | $\frac{3n+1}{2}$ |
| ۱ | ۲ |
| | ۸ |

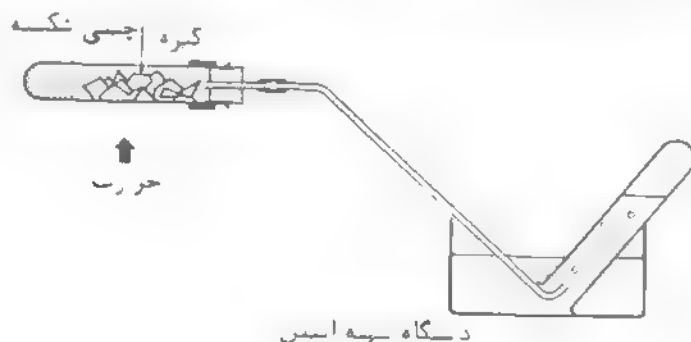
$$\frac{3n+1}{2} = 8 \quad \text{پس می توان نوشت}$$

۱۶- $3n+1$ یا 15 یا $3n$ و $n=5$ و یثیدروکربن مورد نظر C_5H_{12} است.

۵- اتیلن C_2H_4

گازی است بی رنگ با بوئی ملایم و مطبوع که در صنعت نفت به عنوان يك محصول فرعی تولید می شود. مقدار زیادی از آن در صنایع مختلف مانند الکل سازی و تهیه برخی انواع پلاستیک از جمله پوایش به کار می رود. راه ساده تهیه اتیلن در آزمایشگاه، آب گرفتن از الکل اتیلک می باشد.

آزمایش ۱- تهیه اتیلن از الکل اتیلک - امرار مورد نیاز دستگاهی مطابق شکل، حردهای



سنگه به ۱۰۰ مکه های کوچک جیسی شکسته و یا اکسید آلومینیم Al_2O_3 ، الکل اتیلیک، محلول رقیق آب گرم، پسته، محلول فوق یرمگسخت و اسید سولفوریک، درپوش لاستیکی، چندلوله آزمایش دستگهی مطابق شکل سوار کنید. يك مکه کوچک پسته را که زیاد به هم فشرده باشد درلوله آزمایش که بعد تقریبی 16×150 سانتیمتر است قرار دهید سه طوری که در حدود ۲ سانتیمتر از ارتفاع لوله را اشغال کند. سپس در حدود ۲ سانتیمتر مکعب الکل اتیلیک را به کمک پیست باقطره چکان بر روی پسته بچکانید. لوله را به کمک گیره به طور افقی نگه دارید. مطابق شکل مقداری سنگه پا در قسمت میانی لوله قرار دهید. بقیه دستگه را مطابق شکل سوار کنید. قسمتی از لوله را که سنگه پا در آن قرار دارد ابتدا به ملایمت و سپس به شدت حرارت دهید. گاهی نیز با شعله انتهای لوله را که دارای پنبه آغشته به الکل است کمی گرم کنید. بعد از آن که هوای دستگه خارج شد، گاز حاصل را در سه لوله آزمایش جمع کنید و در لوله ها را با درپوش لاستیکی ببندید و برای آزمایشهای بعدی نگه دارید.

آزمایش ۴ - در حدود $200^\circ C$ آب گرم را در یکی از لوله های محتوی گاز اتیلن بریزید و دهانه آن را فوراً ببندید و تکان دهید. چه اتفاقی می افتد؟ به سُر شما آیا واکنشی بین برسم و اتیلن صورت گرفته است؟

آزمایش ۵ - در حدود $15^\circ C$ محلول یرمگسخت بسیار رقیق (در حدود 0.01 مولار) که به آن چند قطره اسید سولفوریک رقیق اضافه شده است، به لوله آزمایش دوم بپرايید. دهانه لوله آزمایش را ببندید و تکان دهید. چه اتفاقی می افتد؟ آب به سُر شما واکنشی صورت گرفته است؟

آزمایش ۶ - سومین لوله آزمایش را که از گاز اتیلن پر کرده اید و از مخلوط نبودن هوا با آن اطمینان دارید، دستمال گرفته و پس از برداشتن درپوش لاستیکی، کمریت روشنی را به دهانه آن نزدیک کنید، چه اتفاقی می افتد؟ آیا این گاز می سوزد؟

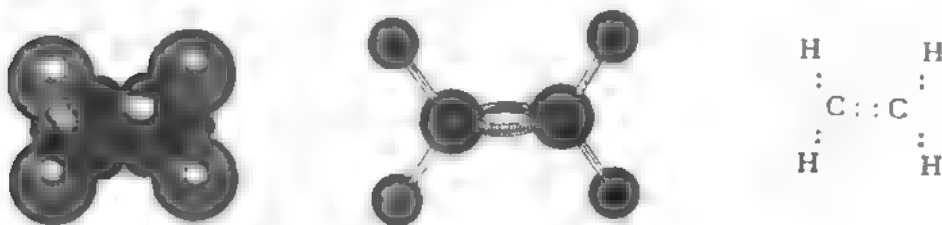
پرسش - چرا در این آزمایش باید از سردی کردن کمریت روشن به مخلوط اتیلن با هوا احتراز کرد؟

آزمایش و تحقیق - نشان می دهد که اتیلن محضراً از کربن و هیدروژن تشکیل شده است و فرمول مولکولی آن C_2H_4 می باشد. سایر این اتیلن در حله هیدروکربنها به شمار می رود.

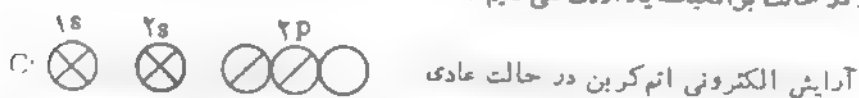
پیشنهاد فرمول گسسته برای اتیلن - دیدیم که اتیلن می تواند آب گرم را بی رنگ کند. هر گاه این آزمایش به صورت کمی صورت گیرد، مشاهده می شود که در مقابل هر مول اتیلن، يك مول برسم مصرف می شود و فقط يك ماده مرکب به فرمول $C_2H_4Br_2$ پدید می آید. از طرفی هر مولکول اتیلن می تواند به کمک کاتالیزورهایی مانند نیکل، پلاتین و پالادیوم، يك مولکول هیدروژن (دو اتم هیدروژن) جذب کند و به اتان تبدیل شود.

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{\text{کاتالیزور}} C_2H_6$$

با رعایت چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن می‌توان فرمول گسترده‌تر را برای اتیلن پیشنهاد کرد :



به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود در این ترکیب بین دو اتم کربن برخلاف پیوندهای ساده معمولی دو جفت الکترون اشتراکی موجود است. به عبارت دیگر، این دو اتم کربن با یک پیوند دوگانه به یکدیگر متصل شده‌اند. با توجه به فرمول گسترده اتیلن و خواص آن، این ماده یک هیدروکربن سیر نشده به شمار می‌رود که می‌تواند با هیدروژن به هیدروکربن سیر شده تبدیل شود. بررسی پیوند دوگانه و ساختمان مولکول اتیلن - آرایش الکترونی اتم کربن را در حالت عادی و در حالت برانگیخته یادآوری می‌کنیم.

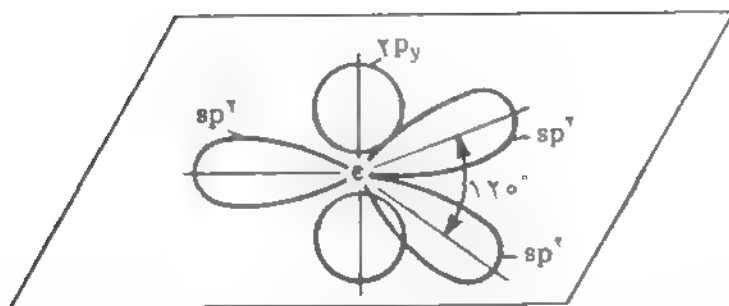


در مورد اتم بور (B) دیدیم که پس از تحریک شدن، یک اوربیتال ۲s می‌تواند با دو اوربیتال ۲p هیبرید شود و سه اوربیتال یکسان sp^2 به وجود آورد (هیبریداسیون sp^2). همچنین با هیبریداسیون sp^2 اتم کربن درمیان آشایی دارید. در اینجا خواهیم دید که اتم کربن مانند بور می‌تواند هیبریداسیون نوع sp^2 نیز داشته باشد. به این ترتیب که یک اوربیتال ۲s، دو اوربیتال از اوربیتالهای ۲p (مثلاً $2p_x$ و $2p_z$) هیبرید می‌شود و سه اوربیتال هیبرید sp^2 به وجود می‌آورد و اوربیتال $2p_y$ دست نخورده باقی می‌ماند. همان طوری که در اتم بور ملاحظه شد، در هیبریداسیون sp^2 همیشه محورهای سه اوربیتال sp^2 بر روی یک سطح قرار گرفته و یکدیگر را به زاویه 120° تشکیل می‌دهند. محور اوربیتال $2p_y$ که در هیبریداسیون شرکت نکرده است، بر سطحی که محورهای سه اوربیتال هیبرید sp^2 را در برمی‌گیرد عمود است.

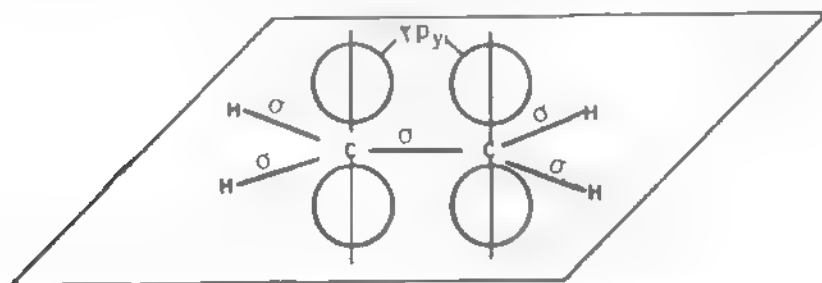
آرایش الکترونی اتم کربن پس از شرکت در هیبریداسیون sp^2 را می‌توان به صورت زیر

نشان داد :



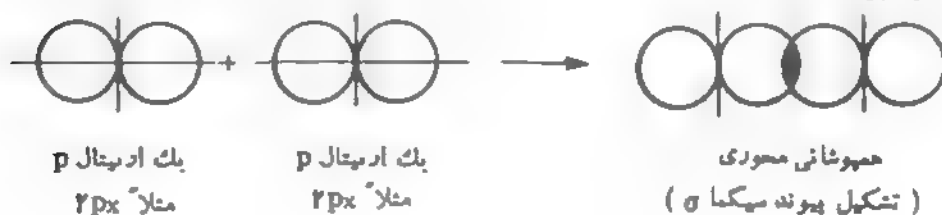


حال اگر دو اتم کربن با این نوع هیبریداسیون را در نظر بگیریم، از همپوشانی متقابل دو اربیتال sp^2 بین دو اتم کربن یک پیوند تشکیل می‌شود. می‌دانید که در صورتی پیوند پایداری تشکیل می‌شود که دو اربیتال همپوشانی مناسبی داشته باشند و این در صورتی امکان‌پذیر است که محورهای دو اربیتال sp^2 اتم‌های کربن در امتداد یکدیگر باشند. با توجه به شکل زیر مشاهده می‌شود که چنین پیوند محکمی روی صفحه میان دو اتم کربن ایجاد شده است در این پیوند تراکم ابر الکترونی در اطراف خطی که هسته‌های دو اتم کربن را به یکدیگر متصل می‌سازد (یعنی محور پیوند) حالت تقارن دارد. چنین پیوندی را پیوند سیگما (σ) می‌نامند. برای هر اتم کربن دو اربیتال sp^2 باقی‌مانده است. از همپوشانی اربیتال‌های $2s$ مربوط به اتم‌های فلدروژن با این اربیتال‌های هیبرید، چهار پیوند $C-H$ تشکیل می‌گردد که چون تراکم ابر الکترونی در اطراف این پیوندها نیز متقارن است، آنها را نیز از نوع سیگما می‌دانیم. حال مطابق شکل دو اربیتال p هیبرید نشده باقی‌مانده است که باید سرنوشت آنها برای ما روشن شود.

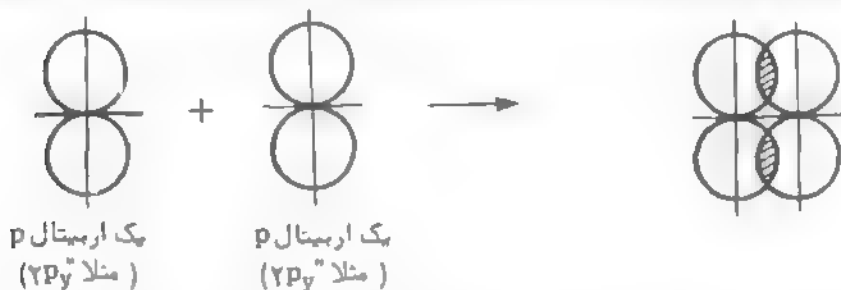


به طور کلی دو اربیتال از نوع p به دو شکل مختلف می‌توانند یکدیگر را بیوشانند مطابق

شکل زیر:

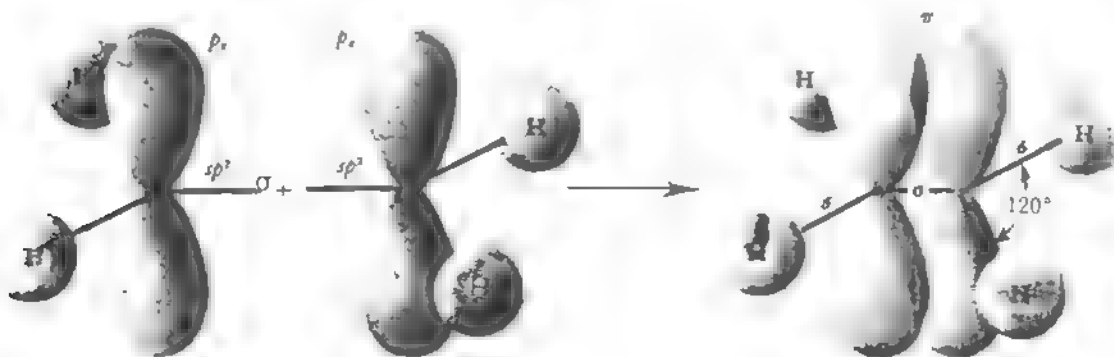
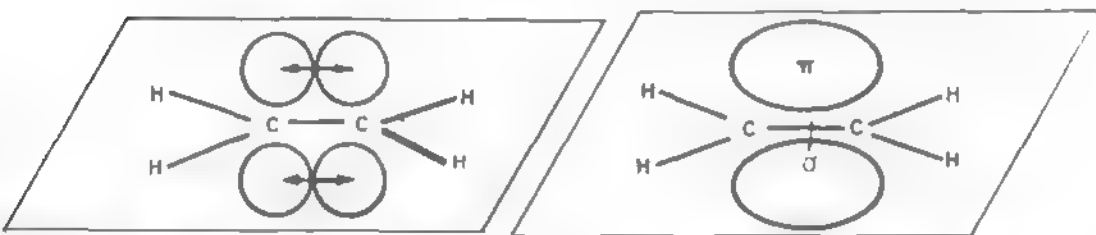


اگر محور این اربیتال‌ها در یک امتداد قرار گیرند (هم‌محور شوند) و به هم نزدیک شده همپوشانی کنند، از پوشش متقابل آنها یک پیوند سیگما (σ) تشکیل می‌شود، زیرا در این حالت نیز تراکم ابرالکترونی در اطراف محور پیوند متقارن است. اگر به علنی محور اربیتال‌های p بتوانند در یک امتداد قرار گیرند (مثلاً به علت آرایش هندسی آنها در مولکول)، پوشش محوری که منجر به تشکیل پیوند سیگما (σ) می‌گردد، غیر ممکن خواهد بود. در این حالت اگر محور اربیتال‌ها مطابق شکل زیر



بتوانند بایکدیگر موازی گردند، از بهاء و یکدیگر را می‌پوشانند و در این صورت پیوندی از نوع دیگر تشکیل خواهد شد که برخلاف پیوندهای سیگما (σ) تقارن محوری ندارد بلکه به صورت دوپاره ابر در بالا و پایین سطحی که اربیتال‌های p^2 را در بر می‌گیرد، ظاهر می‌شود. چنین پیوندی را پیوند پی (π) می‌نامند.

در مولکول اتیلن دیدیم که برای هر اتم کربن یک اربیتال $2p_y$ باقی‌مانده است و آرایش هندسی آنها در مولکول به شکلی است که هم‌محور شدن این اربیتال‌ها بایکدیگر امکان ندارد، ولی امکان موازی قرار گرفتن آنها موجود است. بنابراین می‌تواند از بهاء و یکدیگر را بپوشانند و یک پیوند پی تشکیل دهند.



این طرز نمایش نشان می‌دهد که مولکول اتیلن بایستی سطح باشد. زیرا قبلاً دیدیم که محور اربیتالهای $2p_y$ بر سطحی که سه اربیتال هیبرید sp^2 را در بر می‌گیرد، عمود است. محورهای دواربیتال $2p_y$ در صورتی با یکدیگر موازی قرار می‌گیرند که سه اربیتالهای هیبرید sp^2 دارای يك سطح مشترك باشند، یعنی چهاراتم قیدروژن و دواتم کربن در مولکول اتیلن همگی در يك سطح قرار داشته باشند. نتایج به دست آمده از بررسی‌های انجام شده بر همین حقیقت را آشکار ساخته‌اند.

وقتی دواربیتال از طریق هم‌محور شدن یکدیگر را بهوشند (پیوند سیگما σ)، همپوشانی آنها بهتر صورت می‌گیرد و در نتیجه پیوندی که تشکیل می‌شود محکم‌تر است. برعکس وقتی دواربیتال از پهلو یکدیگر را بهوشند به علت بردیک شدن بیش از حد هسته‌های اتمها به یکدیگر که منجر به دپزد شدن نیروی دافعه بین آنها می‌گردد همپوشانی اربیتالها به خوبی صورت نمی‌گیرد و در نتیجه پیوند حاصل (پیوند پی π) پیوند محکمی نخواهد بود و مست به پیوند σ مستتر است.

باتوجه به بررسی‌های فوق، پیوند دوگانه کربن-کربن در مولکول اتیلن اربیت پیوند مستقیم محکم (پیوند σ) و يك پیوند نسبتاً ضعیف (پیوند π) تشکیل شده است. در نتیجه انرژی يك پیوند دوگانه کربن-کربن بیشتر از انرژی پیوند ساده کربن-کربن در اتان است. جدول اولی که چگونگی کربن در اتیلن به علت بالا محکم‌تر به هم متصل شده‌اند، حول پیوند کربن-کربن در اتیلن که چگونگی اربیت پیوند کربن-کربن در اتان است، در جدول زیر انرژی و طول پیوند کربن-کربن در اتان و اتیلن مقایسه شده است.

| اتیلن | اتان | |
|-------|------|---|
| ۱۳۵ | ۸۳ | انرژی پیوند $C-C$ (کیلوکالری بر مول) |
| ۱/۳۴ | ۱/۵۴ | طول پیوند $C-C$ (\AA) |

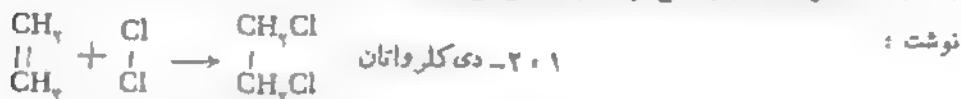
تقریباً باتوجه به جدول فوق انرژی يك پیوند پی π را محاسبه کنید.

توجیه برخی خواص اتیلن بر اساس پیوند دوگانه

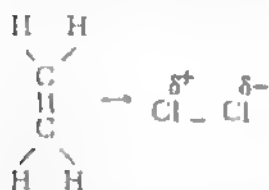
۱- واکنش ناکثر- اگر محلولی از گاز کربن دی‌اکسید را در آب حل کرده و بر روی تشتکی که از محلول سیر شده نمک طعام پر شده است واژگون کنیم، پس از مدتی سطح آب نمک در لوله بالا می‌رود. بالا رفتن سطح محلول آب نمک در لوله آزمایش نشانه آنست که واکنش بین گاز کربن دی‌اکسید و آب اتفاق افتاده و در نتیجه واکنش صورت گرفته است. منظور از واکنش افرایشی واکنشی است که در آن دو یا چند ماده با یکدیگر ترکیب شده و ماده واحدی را تشکیل می‌دهند.

اگر آزمایش بالا در شرایط کنترل شده‌ای به طریق کمی صورت گیرد، ملاحظه می‌شود که هر مول

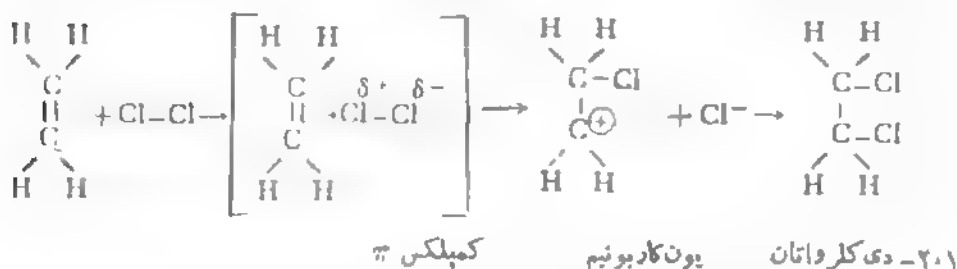
اتیلن با یک مول کلر ترکیب خواهد شد. در این آزمایش مولکول سیر شده اتیلن به مولکول سیر شده ۲، ۱- دی کلرواتان تبدیل می شود. بنابراین می توان معادله واکنش انجام شده را به صورت زیر



بررسی مسیر واکنش - می دانید که کلر یک عنصر الکترونکاتیو قوی است و تمایل زیادی به گرفتن الکترون دارد از طرفی یاد آور می شویم که پیوند پی π موجود در مولکول اتیلن پیوندی ضعیف و به آسانی قابل گستن است. بنابراین می توان پذیرفت که وقتی مولکول کلر به مولکول اتیلن نزدیک می شود، ابرالکترونی مربوط به پیوند پی π از مولکول اتیلن به سمت مولکول کلر کشیده می شود. همین جبهه حاد شدن الکترون ها از مولکول اتیلن به سمت مولکول کلر باعث می شود که پیوند Cl-Cl، که در حالت عادی غیر قطبی است، کمی قطبی شود. در نتیجه اتم کلری که در نزدیکی پیوند پی (π) قرار گرفته است دارای مقداری بار مثبت و اتم کلر دورتر دارای مقداری بار منفی می گردد. پس 'رقطبی شدن مولکول کلر' برای مدت کوتاهی ترکیب واسطه با پایداری تشکیل می شود که چون ارازوده شدن یک مولکول کلر به پیوند π حاصل شده است، اصطلاحاً کمپلکس π نامیده می شود.



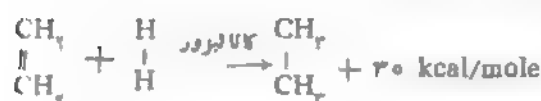
در این مرحله، اتیلن اتم کلر مثبت را به خود جذب می کند و اتم کلر منفی از آن جدا می گردد. در مرحله بعد آنیون کلر با یون مثبتی که به این ترتیب تشکیل شده است و یون کاربونیوم^۱ نامیده می شود به هم می پیوندند و ۲، ۱- دی کلرواتان تولید می شود :



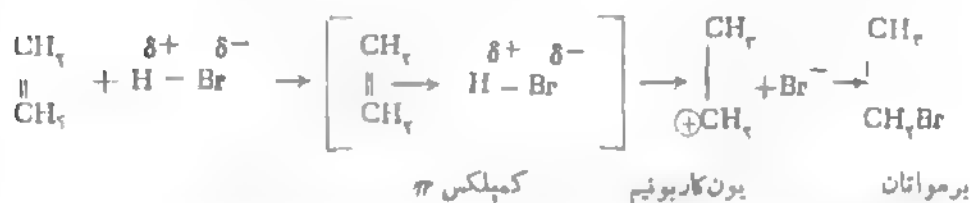
برم بیر مانند کلر با اتیلن عمل می کند و ۲، ۱- دی برومو اتان تولید می نماید

۱- یک گروه از اتمهایی که در یک فرمول دارای یک اتم کربن شش الکترونی در مدار آخر بوده و دارای بار مثبت باشد یون کاربونیوم نامیده می شود.

۲- **هیدروژناسیون (Hydrogenation)** - چنان که دیدیم هیدروژن نیز مانند کلمه اتیلن آورده می شود و آنرا به اتان تبدیل می کند. این واکنش را هیدروژناسیون می نامند. واکنش در دمای متوسط و به کمک کاتالیزور نیکل یا پلاتین صورت می گیرد.

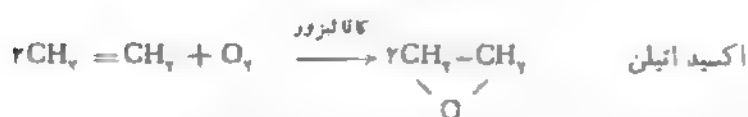


۳- ترکیب با ایدراسیدهای هالوژن دار - برومید هیدروژن به اتیلن افزوده می شود و برومواتان (برومید اتیل) تولید می کند. در این مورد نیز واکنش از مراحل مشابهی می گذرد

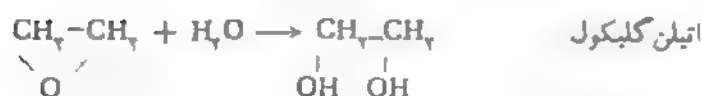


چنانکه ملاحظه می شود اتم هیدروژن به یکی از کربنهای پیوند دوگانه و برم به اتم کربن دیگر متصل می شود.

۴- ترکیب با اکسیژن - از اکسیداسیون اتیلن به وسیله اکسیژن هوا به کمک گرما و کاتالیزور مناسب (نقره)، ترکیبی تولید می شود که آنرا اکسید اتیلن می نامند



از واکنش اکسید اتیلن با آب ترکیبی به نام «اتیلن گلیکول» بدست می آید

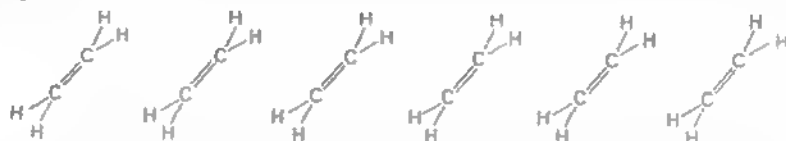


اتیلن گلیکول مایمی دیرحوش است (نقطه حوش در حدود ۱۹۷°) و دیرنیر منجمد می شود. قابلیت حل شدن آن در آب بسیار زیاد است. از این ماده گاهی اوقات به عنوان سدیج (Antifreeze) استفاده می شود.

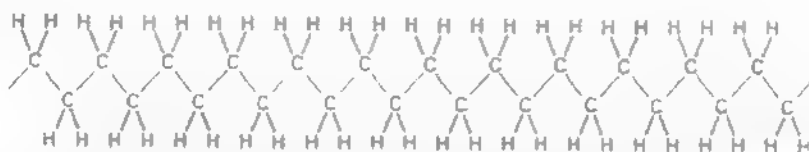
۵- **پولیمریزاسیون** - هرگاه اتیلن را تحت فشار همراه با اندکی اکسیژن (به عنوان کاتالیزور شروع کننده عمل) گرم کنند ترکیبی به دست می آید که جرم مولکولی آن بسیار زیاد است (مثلا جرم مولکولی نوعی از آن به حدود ۲۰۰۰۰۰ می رسد). این ماده از به هم پیوستن تعداد زیادی مولکول اتیلن حاصل شده است.



مولکولهای اتیلن



مولکولهای پولی اتیلن



ماده حاصل پولی اتیلن (پولی به معنی چند است) یا پولیئن (Polythene) و این گونه واکنشها پولیمیراسیون نام دارند. پولیئن نوعی ماده پلاستیکی است که در ساختن وسایل آزمایشگاهی و در زندگی کاربرد فراوان دارد.

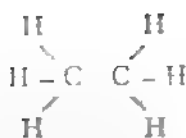
۶- ئیدروکربنهای هم خانواده اتیلن (ئیدروکربنهای منواتیلنی)

چنان که دیدیم اتیلن ساده ترین عضو خانواده ئیدروکربنهایی است که آنها را زیر نام اولفین (Olefin) طبقه بندی می کنند. در مولکول ئیدروکربنهای این خانواده، بین دو اتم کربن یک اتصال دوگانه وجود دارد و چنان که گفتیم از یک پیوند σ و یک پیوند π تشکیل شده است. پیوند اخیر در واکنشهای افزایشی به آسانی گسسته شده و ئیدروکربن سیر شده یا مشتق آب به دست می آید. به همین علت است که این ئیدروکربنها را معمولاً سیر نشده می نامند.

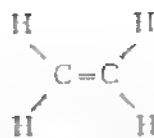
وجود این پیوند دوگانه باعث شده است که هر یک از این ئیدروکربنها، از ئیدروکربن سیر شده هم ردیف خود ۲ اتم ئیدروژن کمتر داشته باشد و چون فرمول عمومی ئیدروکربنهای سیر شده را به صورت C_nH_{2n+2} نشان دادیم، از این دو فرمول عمومی ئیدروکربنهای خانواده اتیلن (منواتیلنی) C_nH_{2n} خواهد شد.

مانوجه به فرمول عمومی بالا، اعضای بعدی این خانواده دارای فرمولهای C_3H_6 و C_4H_8 خواهند شد. مقایسه فرمول این مواد با فرمول اتیلن (C_2H_4) نشان می دهد که اولی یک $(-CH_2-)$ و دومی دو $(-CH_2-)$ از اتیلن بیشتر دارند. بنابراین، چون تفاوت این ئیدروکربنها در یک یا چند CH_2 می باشد، آنها را می توان هومولوگ یکدیگر دانست.

یکی از خصوصیات ئیدروکربنهای سیر شده این است که در آنها، اتم کربن با چهار اتم دیگر پیوند دارد ولی در ئیدروکربنهای سیر شده ردیف اتیلن دو اتم کربن وجود دارند که هر یک از آنها فقط به سه اتم دیگر متصل شده است، مثال:



اتان (سیر شده) - هر اتم کربن به چهار اتم دیگر متصل شده است .



اتیلن (سیر نشده) - دو اتم کربن هر یک به سه اتم دیگر متصل شده اند .

بدیهی است در قسمتی از مولکول تیدرو کربن سیر شده که پیوند دو گانه وجود ندارد، ویژگی‌های اتمهای کربن مانند تیدرو کربنهای سیر شده است .

۷- نام گذاری

به طور کلی برای نام گذاری تیدرو کربنهای متواتیلنی می توان پسوند (-ان) را که در آخر نام تمام تیدرو کربنهای سیر شده وجود دارد به پسوند (-ان) (-ene) تبدیل کرد^۱ . در قدیم به جای این پسوند از پسوند (-ایلن) استفاده می کردند .

جدور زیر نام چند تیدرو کربن متواتیلنی و تیدرو کربن سیر شده را نشان می دهد

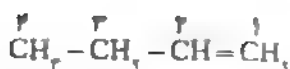
| آلکان (Alkane) C_nH_{2n+2} | آلکن (Alkene) C_nH_{2n} |
|------------------------------|---------------------------|
| متان CH_4 | - |
| اتان C_2H_6 | اتن (اتیلن) C_2H_4 |
| پروپان C_3H_8 | پروپن (پروپیلن) C_3H_6 |
| بوتان C_4H_{10} | بوتن (بوتیلن) C_4H_8 |

استفاده از قواعد ایوپاک برای نام گذاری تیدرو کربنهای متواتیلنی - قواعدی که برای نام گذاری تیدرو کربنهای سیر شده بیان داشتیم، در مورد نام گذاری آلکن ها نیز به کار می رود .

۱- بلندترین زنجیر کربنی را که شامل پسوند دو گانه نیز باشد به عنوان زنجیر اصلی انتخاب می کنیم .

۲- زنجیر نامیده را از جهتی شماره گذاری می کنیم که کوچکترین شماره ممکن به اول کربن دارای پیوند دو گانه معطوف گیرد و پیش از نام زنجیر اصلی این شماره را می آوریم مثال

۱- به یاد دارید که تیدرو کربنهای سیر شده را آلکن می نامند، با توجه به توضیح بالا باید آلکنهای سیر نشده خانواده اتیلن (متواتیلنی) آلکن نامیده می شوند .

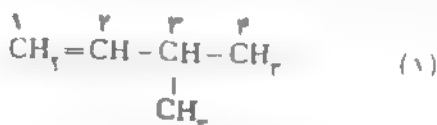
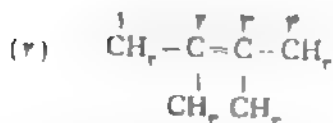


۱- بوتن



۲- بوتن

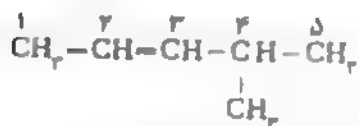
بدیهی است که در مورد ۲- بوتن با شماره گذاری ارسمت راست بر همین نام به دست می آید.
۳- اگر بر روی رنجبر اصلی ، شاخه فرعی نیز وجود داشته باشد ، شماره گذاری از جهتی انجام می گیرد که به اتصال دو گانه نزدیکتر باشد .



۳،۴- دی متیل - ۲- بوتن

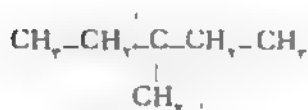
۳- متیل - ۱- بوتن

یادآوری - در مورد این تیدروکربنها قاعده کمترین مجموع اعداد به کار رفته رعایت نمی شود.
مثلا تیدروکربن زیر را ارسمت چپ که به پیوند دو گانه نزدیکتر است مطابق شکل زیر شماره گذاری می کنیم .



و آن را ۴- متیل - ۲- بنتن می نامیم .

در اینجا نیز یاد آور می شویم که لازم نیست همیشه رنجبر اصلی بر روی يك خط افقی نوشته شده باشد . به عنوان مثال تیدروکربن زیر را نام گذاری می کنیم :



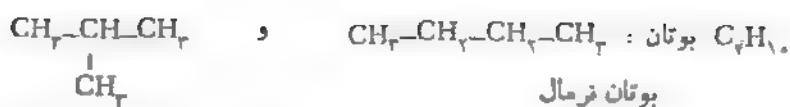
در این مورد رنجبر اصلی ، رنجبری است که شامل پیوند دو گانه نیز باشد و در نتیجه نام این

تیدروکربن را باید ۲- اتیل - ۱- بوتن نامید .

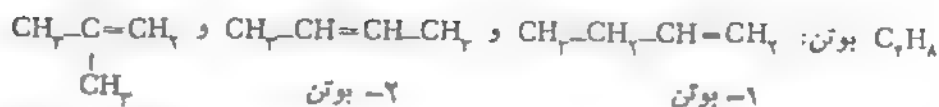
ایزومری - در مورد تیدروکربنهای سیر شده ملاحظه کردیم که پیدایش شاخه های فرعی و تغییر مکان آنها باعث به وجود آمدن ایزومری می شود . ولی در مورد آلکن ها ایزومری ، هم در نتیجه پیدایش و جابه جا شدن شاخه های فرعی و هم در اثر تغییر محل پیوند دو گانه ایجاد می شود .

بنابر این تعداد ایزومرها برای يك تیدروکربن سیر نشده همین بیش تر از تعداد آنها برای تیدروکربن سیر شده ای است که همان تعداد کربن دارد . به یاد دارید که بوتان دارای دو ایزومریکی بوتان نرمال و دیگری ۲- متیل پروپان است . بوتن که دارای همان تعداد کربن است دارای سه ایزومر می باشد :

۱- در روش ایوپاک شماره را قبل از پیوند نیز ذکر می کنند مثلا این ماده را بوت - ۲ - ان می نامند و ایزومر آن بوت - ۱ - ان نامیده می شود . این نوع نامگذاری در سایر موارد نیز صدق می کند . مثلا در مورد تیدروکربنهای استیلنی ، الکلهای ، ستن ها و



۲- متیل پروپان

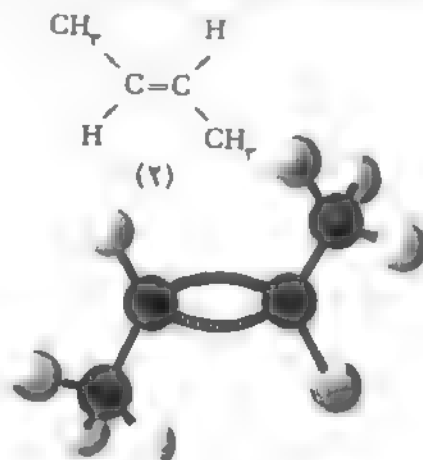
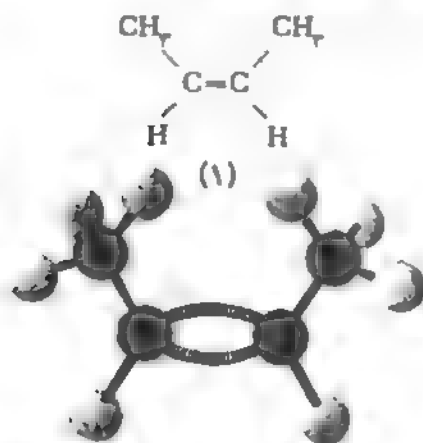


۱- بوتن

۲- متیل ۱- پروپن

یادآوری - برای ترکیبی مانند ۲- متیل-۱- پروپن می توان از ذکر شماره ها خودداری کرد . زیرا شاخه فرعی (متیل) به غیر از کربن دوم محل دیگری را نمی تواند اختیار کند ، چون در آن صورت جزء شاخه اصلی به شمار می آید. بدیهی است که با تغییر مکان اتصال دو گانه، جهت شماره گذاری نیز تغییر خواهد کرد به نحوی که مجدداً همان نام به دست می آید. بنابراین می توان برای نام گذاری ترکیب فوق فقط به ذکر متیل پروپن اکتفا کرد .

ایزومری هندسی - دیدیم که بوتن دارای سه ایزومر است. که از نظر فرمول گسترده (ساختاری) با یکدیگر تفاوت دارند. این گونه ایزومری را معمولاً ایزومری ساختمانی می نامند. بنابراین انتظار داریم که سه ایزومر کربن اتیلنی با فرمول مولکولی C_4H_8 وجود داشته باشد که یکی از این سه ایزومر چنانکه در بالا مشاهده شد ۲- بوتن ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) می باشد. آزمایش های مختلف نشان داده است که دو نوع ۲- بوتن وجود دارد که از نظر برخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. اگر این دو ماده را با حروف الف و ب مشخص کنیم، ماده «الف» دارای نقطه جوش در حدود 4°C می باشد در حالی که ماده «ب» دارای نقطه جوش در حدود 1°C است. چون این دو ماده دارای خواص متفاوت هستند انتظار داریم که ساختمان آنها نیز با یکدیگر تفاوت داشته باشد. از نظر شکل هندسی به کمک مدل یا در روی کاغذ، مولکول ۲- بوتن را می توان به دو صورت زیر نشان داد :



حال، بینیم کدام یک از دو فرمول بالا با خواص ماده «الف» و کدام یک با خواص ماده «ب» مطابقت دارد. چون نقطه جوش ماده «الف» بالاتر است پس باید حادّه بین مولکولهای آن از ماده «ب» بیشتر باشد. از شکلهای فوق شکل شماره (۲) به علت داشتن مرکز تقارن، غیر قطبی است ولی شماره (۱) چون مرکز تقارن ندارد، قطبی خواهد بود. بدیهی است که جاذبه بین مولکولهای قطبی از جاذبه بین مولکولهای غیر قطبی بیشتر است و در نتیجه جدا کردن مولکولهای آن از یکدیگر مشکلتر و نقطه جوش مایع آن بالاتر خواهد بود. بنابراین نتیجه می شود که ماده «الف» دارای ساختمان مشابه فرمول (۱) و ماده «ب» دارای ساختمانی مشابه فرمول (۲) می باشد.

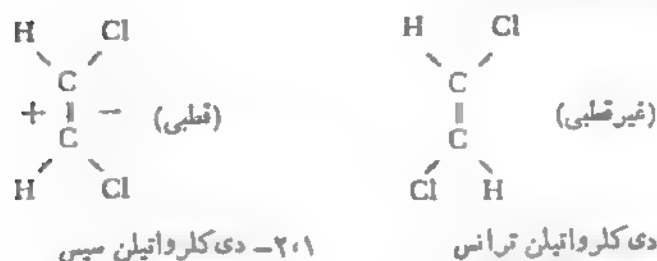
علتقلبی شدن ۲- یونیسی رامی توان به این ترتیب توضیح داد که چون الکترونیوی کریں
از نیدروژن بیشتر است (الکترونیکیوی کریں ۲/۵ و الکترونیکیوی نیدروژن ۲/۱ است)
الکترونیهای پیوندی C-H در گروه متیل بیشتر به سمت اتم کریں کشیده می شوند و در نتیجه اتم کریں
برای حفظ تعادل الکترونی خود، الکترونها را از سوی دیگر ارجود دور می سارد. بدین جهت گروه
متیل را یک گروه الکترون دهنده به شمار می آورند^۱

در ۲- یوتی سیسی به علت دور شدن الکترون از گروههای منیل، بخشی از مولکول که دو گروه منیل در آن قرار دارند دارای بار الکتریکی مثبت و بخش دیگر دارای بار الکتریکی منفی می گردد:

۱- Cis و Trans دو کلمه یونانی هستند که اولی به معنی «کنار» و دومی به معنی «مقابل»

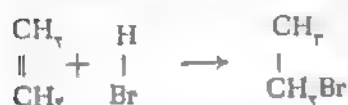
۲- در آئینه بر موارد دیگری را خواهیم دید که گروه متیل الکترون را از خود دور می‌کند.

چون میزان قطبی شدن مولکول چندان زیاد نیست ، در نتیجه اختلاف نقطه جوش دو ایزومر سیس و ترانس نیز کم است (در حدود ۳ درجه) . اگر فرضیه فوق صحیح باشد ، پیش بینی می شود که در مولکولهای مشابه در صورتی که میزان قطبی بودن بیشتر باشد ، اختلاف نقطه جوش دو ایزومر نیز زیادتر گردد. برای امتحان فرضیه فوق دو ایزومر ۲،۱- دی کلرو اتیلن را بررسی می کنیم. گسترده این دو ایزومر را می توان به صورت زیر نوشت :

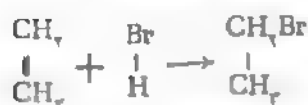


در این مورد چون الکترونگاتیوی کلر از کربن بیشتر است ، بخشی از مولکول که دو اتم کلر در آن قرار دارد به نسبت بیشتری ، منفی و بخش دیگر مثبت خواهد شد. در این مورد میزان قطبی بودن مولکول بیشتر است و انتظار می رود که اختلاف نقطه جوش دو ایزومر زیاد باشد . آزمایش این پیش گوئی را تأیید می کند. (نقطه جوش ۲،۱- دی کلرو اتیلن سیس برابر ۶۵° و نقطه جوش ایزومر ۲،۱- دی کلرو اتیلن ترانس برابر ۴۸° است) .

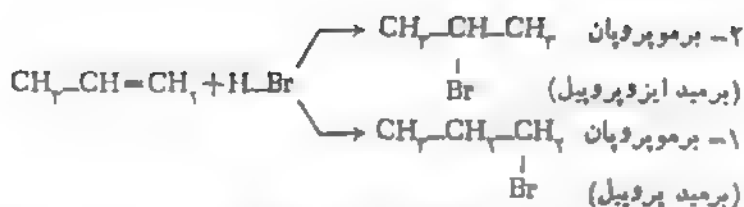
چگونگی واکنشهای افزایشی در لیپرو کربنهای منواتیلنی - در واکنش افزایشی یک تیدر اسید هالوژن دار (مانند HBr) با اتیلن ملاحظه کردیم که تیدروژن تیدر اسید بر روی یکی از اتمهای کربن و هالوژن بر روی اتم کربن دیگر افزوده می شود در نتیجه برمواتان (برومید اتیل) تشکیل می گردد :



حال اگر در معادله فوق جای تیدروژن و برم بر روی اتمهای کربن عوض شود ، چون دو اتم کربن در اتیلن از هر سطر یکسان هستند ، در هم نتیجه عمل همان برمواتان خواهد شد.

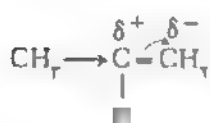


ولی اگر به جای اتیلن در این واکنش از هومولوگ بعدی یعنی پروپن یا پروپیلن ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$) استفاده کنیم ، اتمهای کربن پیوند دو گانه دیگر یکسان نیستند. دو امکان مختلف سمحه بعد برای انجام یافتن این واکنش افزایشی پیش بینی می شود .



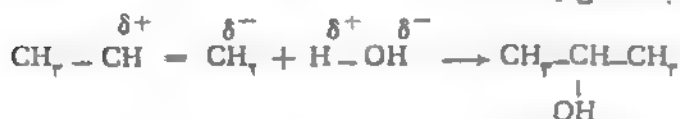
در عمل مشاهده می شود که نسبت محصول ۲- برمو پروپان خیلی بیشتر است.

مارکونیکوف (Markovnikov) شیمی دان روسی پس از آزمایشها و تحقیقات زیاد قاعده تجربی زیر را که به نام وی معروف است پیشنهاد کرد: وقتی که یک ایدراسید بزرگ آلکن نامتقارن افزوده می شود، در شرایط عادی، ایدروژن بیشتر به اتم کربنی در پیوند دوگانه متصل می گردد که ایدروژن بیشتری داشته باشد. توجه دارید که اتیان یک آلکن متقارن و پروپن برعکس یک آلکن نامتقارن است. یعنی اتمهای کربن پیوند دوگانه در مولکول اخیر با یکدیگر تفاوت دارند. همان طور که دیده شد، گروه متیل ($-\text{CH}_3$) می تواند الکترونها را از خود دوربرد. با استفاده از مفهوم فوق می توان، قاعده مارکونیکوف را به صورت زیر توجیه کرد.



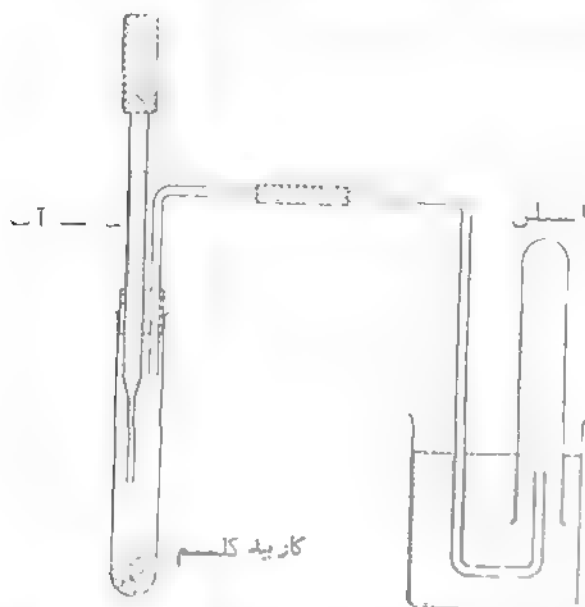
همان طور که در شکل نشان داده شده است، وقتی در پروپن گروه متیل الکترونها را پیوندی را به سمت کربن میانی براند، الکترونها π در پیوند دوگانه (که خیلی مست هستند) به سمت کربن انتهایی (اتم کربن سمت راست در شکل) رانده می شوند و در نتیجه پیوند دوگانه به صورتی که نشان داده شده است قطبی می شود. یعنی اتم کربن میانی حامل مقدار کمی بار مثبت و اتم کربن انتهایی حامل مقدار کمی بار منفی خواهد بود. حال با توجه به این که ماده افزوده شدنی مثلا HBr نیز به صورت $\text{H}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$ قطبی است، می توان پذیرفت که در واکنش افزایشی HBr با پروپن، ایدروژن (که حامل مقداری بار مثبت است) بر روی کربنی که حامل مقداری بار منفی است و در عین حال ایدروژن بیشتری دارد می نشیند و برم (که حامل مقداری بار منفی است) به کربنی که حامل مقداری بار مثبت است افزوده می شود.

به عنوان مثالی دیگر، واکنش افزایشی آب را با پروپن دکر می کنیم. اگر مولکول آب را به صورت $\text{H}^{\delta+}-\text{OH}^{\delta-}$ قطبی در نظر بگیریم، ایدروژن آب بر روی اتم کربنی می نشیند که ایدروژن بیشتری دارد و OH آب بر اتم کربنی که ایدروژن کمتر دارد، متصل می گردد. در نتیجه بیشتر ترکیبی که ایزوپروپیل الکل نام دارد، به دست می آید.

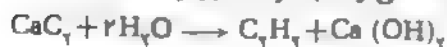


۸- استیلن

تهیه و برخی خواص - آزمایش - ارار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل ، کاربرد کلیم ، کلرید مس (I) محلول آمونیاک ، محلول رقیق آب برم .



آزمایش ۱ - دستگاهی مطابق شکل - وار کنید. مقداری کلرید کلیم CaCl_2 در لوله آزمایش قرار دهید . با فشار دادن به لاسنیک قطره قطره آب بر کلرید کلیم بریزید تا گاز استیلن با سرعت مناسبی از دستگاه خارج شود. در تشتک محلول رقیق سولفات مس بریزید. لوله آزمایش اول را که از گاز پرمی شود کنار بگذارید ، چون دارای مقدار قابل توجهی هواست که از دستگاه خارج شده است. سپس چند لوله آزمایش را از گاز استیلن پر کنید و دهانه آنها را با چوب پنبه ببندید و برای آزمایشهای بعدی نگه دارید. واکنش انجام شده را می توان به صورت زیر نوشت :



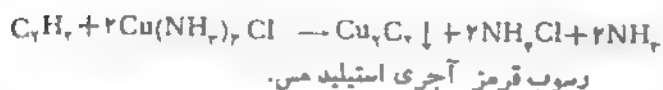
معمولا کلرید کلیم تجارتي مقداری ناخالصی دارد که این ناخالصی ها نیز با آب تولید گازهای بدبوئی از قبیل H_2S و PH_3 می نمایند. محلول سولفات مس این گازها را جذب می کند و آنها را از گاز استیلن جدا می سازد .

استیلن خالص گازی است بی رنگ و بی بو .

آزمایش ۲ - مقدار کمی (در حدود ۱CC) آب برم رقیق را بدیکی از لوله های آزمایش محنوی استیلن که قبلا تهیه کرده اید بیفرایید. درب آنها را محکم ببندید و تکان دهید رنگ آب برم به ملایمت از بین می رود .

پرسش - استیلن از این نظر چه شباهتی با اتیلن دارد ؟

آزمایش ۳- اندکی کلرید مس (I) را در ۲CC محلول آمونیاك حل كنید و به یكی دیگر از لوله های آزمایش محتوی گاز استیلن بفرایید. درب لوله را بستید و تكان دهید. رسوب آجری رنگی به نام استیلید مس (I) تشکیل می شود .



رسوب استیلید مس را پس از اتمام آزمایش با مقدار زیادی آب بشوید و دور بریزید .
زیرا استیلید مس خشك قابل انفجار است .

اگر در این آزمایش به جای استیلن از اتیلن استفاده كنید، هیچگونه رسوبی تشکیل نخواهد شد (تفاوت مهم با اتیلن) .

آزمایش ۴- سوختن - آخرین لوله آزمایشی را كه با گاز استیلن پر کرده اید و اذنبودن هوا در آن اطمینان دارید (چرا ؟) انتخاب كنید. لوله را در دستانال گرفته (چرا ؟) درب لوله را بردارید و با احتیاط كبریت روشنی را به دهانه آن نزدیک كنید. استیلن با شعله دوددار و روشنی می سوزد. واكنش سوختن كامل آنرا می توان به صورت زیر نوشت .

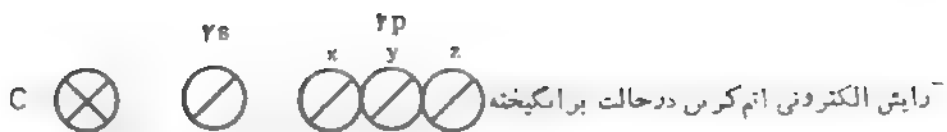


علاوه سوختن آن كامل نیست و مقداری دوده از سوختن باقی آن تولید می شود .
ساختمان استیلن- فرمول استیلن (C_4H_2) نشان می دهد كه دره و لكول آن به ازای دو اتم كربن فقط دو اتم هیدروژن وجود دارد. با توجه به چهار ظرفیتی بودن كربن و يك ظرفیتی بودن هیدروژن، فرمول گسترده زیر را می توان برای آن در نظر گرفت :

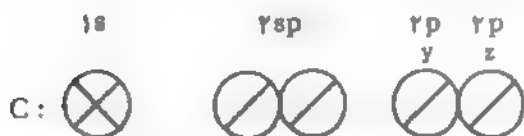


به طوری كه مشاهده می شود اتم های كربن بایك پیوند سه گانه به یكدیگر متصل شده اند (یعنی بین دو اتم كربن سه جفت الكترون مشترك وجود دارد) ، به عبارت دیگر دره و لكول استیلن دو اتم كربن وجود دارد كه هر يك فقط به دو اتم دیگر متصل شده است. با توجه به آرایش الكترونی اتم كربن چگونگی ساختمان مولكول استیلن را می توان به صورت زیر توجه كرد .
همان طوركه قبلاً نیز اشاره شد ، آرایش الكترونی اتم كربن در حالت عادی و برانگیخته به صورت زیر است :

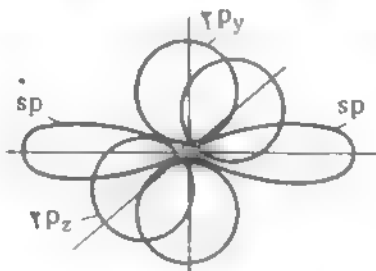




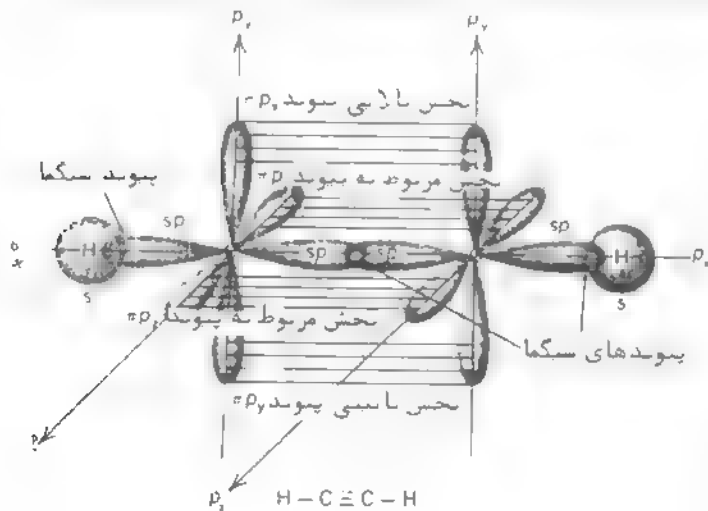
حال همان‌طور که در مورد اتم بریلیم (Be) دیده شد، در این مورد نیز اوربیتال $2s$ با یکی از اوربیتال‌های $2p$ مثلاً $2p_x$ هیبرید می‌شود و دو اوربیتال هیبرید sp به وجود می‌آورند. پدیده‌ی است که دو اوربیتال $2p_y$ و $2p_z$ دست نخورده باقی می‌مانند.



می‌دانیم که محور اوربیتال‌های هیبرید sp در امتداد یک خط مستقیم قرار می‌گیرند و محور اوربیتال‌های $2p_y$ و $2p_z$ بر یکدیگر و همچنین بر محور مشترک اوربیتال‌های sp عمود می‌باشند.

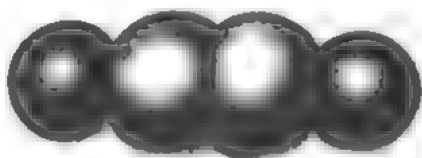


حال اگر محور اوربیتال هیبرید sp از یک اتم کربن در امتداد محور اوربیتال هیبرید sp از اتم کربن دیگر قرار گیرد و هم‌پوشانی کنند، یک پیوند سیگما بین این دو اتم کربن تشکیل می‌شود (تراکم ابرالکترونی در اطراف محور 'پ' پیوند متقارب است). در این حالت برای اتم کربن یک اوربیتال



هیبرید sp باقی مانده است که از پوشش متقابل هر یک از این اربیتالها با اربیتال ۱s از یک اتم هیدروژن، دو پیوند سیگمای دیگر در طرفین مولکول تشکیل می گردد. ماتشکیل پیوند بین دو اتم کربن محور اربیتالهای $2p_y$ از دو اتم کربن می توانند بایکدیگر موازی قرار گیرند و از همپوشانی جانبی آنها یک پیوند π تشکیل می شود.

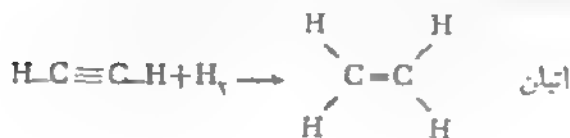
از طرفی چون محور اربیتالهای $2p_z$ و $2p_z$ برهم عمودند، وقتی محور اربیتالهای $2p_y$ بایکدیگر موازی قرار گیرند، محور اربیتالهای $2p_z$ نیز بایکدیگر موازی خواهند بود و از همپوشانی این دو اربیتال نیز یک پیوند π دیگر تشکیل می گردد. با این ترتیب نتیجه می گیریم که پیوند سه گانه موجود بین دو اتم کربن در استیلن، از یک پیوند سیگما (σ) و دو پیوند پی (π) تشکیل شده است. اندازه گیریهای تحریری با ساختمان نسبت داده شده به مولکول استیلن موافقت کامل دارد. زوایای پیوندی $C-C-H$ برابر 180° هستند، به عبارت دیگر استیلن یک مولکول خطی است یعنی دو اتم هیدروژن و دو اتم کربن همگی بر روی یک خط مستقیم قرار دارند.

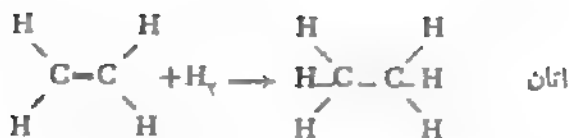


چون بین دو اتم کربن یک پیوند سه گانه موجود است که با همپوشانی بیشتر اربیتالها، اتمهای کربن بیش از پیش به یکدیگر نزدیک شده اند، طول پیوند سه گانه بین دو اتم کربن کوتاهتر از طول پیوند دو گانه و ساده بین دو اتم کربن می باشد و همچنین اتمهای کربن در استیلن محکم تر از اتمهای کربن در اتیلن به یکدیگر متصل شده اند و انرژی پیوند $C \equiv C$ در پیوندهای $C=C$ و $C-C$ بیشتر است (طول پیوند $C \equiv C$ ۱/۲۰ میکرونوم و قدرت این پیوند در حدود ۲۵۵ کیلوکالری است).

برخی واکنشهای افزایشی استیلن

اتمه هیدروژناسیون - دیدیم که هر یک از اتمهای کربن در مولکول استیلن فقط با دو اتم دیگر پیوند دارد و از طرفی در آزمایش (۲) دیدیم که استیلن می تواند آب گرم را بی رنگ کند. بنابراین استیلن سیر نشده است و می تواند در برابر کاتالیزورهای مناسب، دو مولکول هیدروژن جذب کند و به اتان تبدیل شود. بدیهی است که افزایش دو مولکول هیدروژن در دو مرحله صورت می گیرد:





ب - هالوژناسیون - گاز کلر در تاریکی نیز بر استیلن افزوده می‌شود (واکنش آن در مقابل نور تخریبی است) در اینجا نیز واکنش در دو مرحله صورت می‌گیرد :



پرش - نام ترکیبات تولید شده در هر یک از مراحل بالا را بنویسید .

ما آب برم فقط مرحله اول پیشرفت می‌کند ولی اگر از برم مایع استفاده شود، تترابرو

اتان نیز به دست می‌آید .

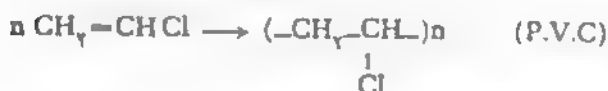
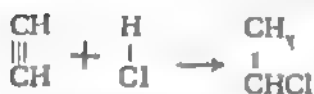


پ - اثر لیبدر اسیدها - واکنش استیلن با کلرید تیدروژن نیز در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله

اول $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ تشکیل می‌شود که کلرو اتیلن یا کلریدوینیل^۱ نام دارد. کلرید وینیل یکی از مواد

صنعتی بسیار مهم است. زیرا از پلیمریراسیون آن پلی کلریدوینیل (P.V.C.) (Poly Vinyl Chloride)

که نوعی پلاستیک معروف است و موارد استعمال زیادی دارد به دست می‌آید .



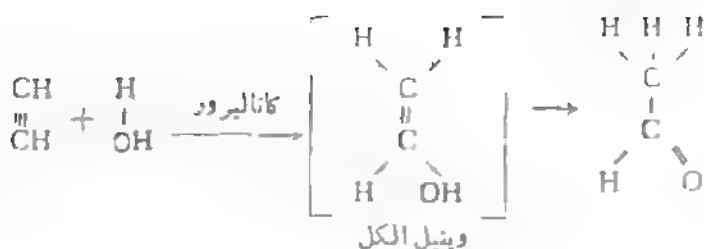
کلرید وینیل نیز می‌تواند با یک مولکول دیگر کلرترکیب شود .

ت - اثر آب - گاز استیلن در شرایط مناسب با یک مولکول آب واکنش افسایشی انجام می‌دهد .

در این عمل ابتدا وینیل الکل که ناپایدار است تشکیل می‌شود و با تغییر آرایش اتمها در مولکول

به اسفالدئید تبدیل می‌گردد .

۱ - نیاک $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ را وینیل می‌نامند .



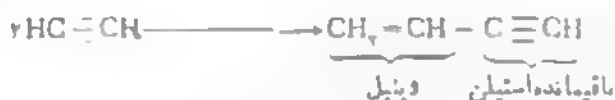
تبدیل استیلن به استالدهید از نظر صنعتی اهمیت بسیار دارد ، زیرا استالدهید در تهیه بسیاری از ترکیبات آلی مصرف می شود .

ثابت پلمر براسمون استیلن در سر به متفاوت به طرف مختلف پلیمریزه می شود ، اگر تحت فشار گره شود ، مقدار کمی از آن به معنی دو مول C_4H_6 تبدیل می گردد که آن را نفوس می نامند .



ولی دو مولکول استیلن در مجاورت کاتالیزور مناسب به یکدیگر افزوده شده و ترکیبی به نام وینیل استیلان به دست می آید .

وینیل استیلن



واکنش یک مولکول ماده فوق با یک مولکول تیدروژن را می توان به صورت زیر نوشت .



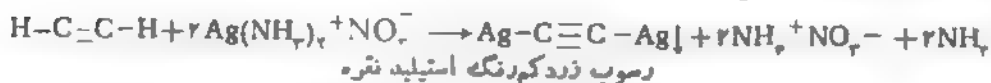
ماده ای که ملاحظه می شود مولکول این ماده دارای دو پیوند دوگانه است ، به عبارت دیگر این ماده یک تیدروکربن دی اتیلنی است ، در این ماده کربنها را از هر طرف شماره گذاری کنیم ، به پدهی دوگانه روی کربنهای ۱ و ۳ خواهند بود ، به همین علت آنرا ۱،۳- بوتادی ن می نامند . این ماده به خاطر چهار کربن سی بود ، دی ات به خاطر دو پیوند دوگانه و ۱،۳- به خاطر محل پیوندهای دوگانه) چنان که ملاحظه می شود ، بوتادی ن ، ماده اولیه خوبی برای تهیه برخی انواع کائوچوی مصنوعی می باشد ،

واکنشهای خاصیتی - در آزمایش ۴ (خواص استیلن) دیدید که وقتی گر استیلن را از درون معلول آمونیاکی کلرید مس (I) عبوری کنیم ، رسوب قرمز آجری استیلید مس (II) تشکیل می شود . در این واکنش دو اتم مس یک ظرفیتی جای دو اتم تیدروژن را در مولکول استیلن می گیرند ، به عبارت دیگر یک واکنش جانشینی صورت گرفته است .

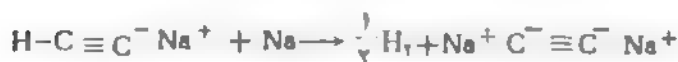
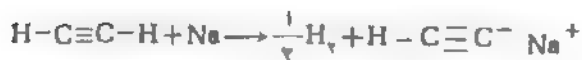


به همین ترتیب اگر گاز استیلن را از درون محلول آمونیاکی نیترات نقره عبور دهیم .

استیلید نقره تشکیل می شود :



بنابراین می توان نتیجه گرفت که گیدروژن های مولکول استیلن مانند گیدروژن اسیدها قابل جانشین شدن به وسیله فلز هستند به نحوی که فلزات فعالی مانند سدیم و کلسیم مستقیماً می تواند جانشین گیدروژن آن گردند .



در استیلیدهای فلزی ، پیوند فلز با کربن درمورد مس و نقره بیشتر جنبه کووالانسی و درمورد کلسیم و سدیم بیشتر جنبه یونی دارد .

مقایسه سوختن استیلن با ایلین و آلان - معادله سوختن کامل این سه گیدروکربن به صورت زیر است :



به طوری که ملاحظه می شود مقدار گرمای واکنش حاصل از سوختن استیلن، از دو گیدروکربن دیگر کمتر است . در صورتی که عملاً برای جوشکاری و بریدن قطعات فلزی که نیاز به دمای زیاد دارد از استیلن استفاده می کنند (این نوع جوشکاری به جوش کاریید معروف است). علت بالاتر رفتن دما به هنگام سوختن استیلن را می توان به این صورت توجیه کرد که از سوختن يك مول از این گاز تعداد مول کمتری گاز پدید می آید در نتیجه این گازها برای رسیدن به دمای شعله گرمای کمتری مصرف می کنند و دما بالاتر می رود .

پرسش - در واکنشهای بالا تعداد مولهای گاز را در طرف دوم هر يك از واکنشها محاسبه و در واکنشهای مختلف مقایسه کنید .

۹- گیدروکربنهای هم خانواده استیلن

استیلن ساده ترین عضو این خانواده است و به همین جهت گیدروکربنهایی را که دارای يك پیونده گانه هستند، گیدروکربنهای استیلنی می نامند . دو عضو بعدی این خانواده یکی C_4H_6 و دیگری

C_4H_6 می باشند . به طوری که ملاحظه می شود ، این ئیدروکربنها نیز هریک با دیگری در یک گروه $(-CH_2-)$ تفاوت دارند . بنابراین آنها را هومولوگ یکدیگر می دانیم . از طرفی چون هرمولکول از این ئیدروکربنها ۲ اتم ئیدروژن کمتر از ئیدروکربنهای اتیلنی همردیف خود دارد پس هرمولکولی ئیدروکربنهای استیلنی را می توان به صورت C_nH_{2n-2} نوشت .

C_4H_6 فقط دارای یک ایرومر استیلنی به صورت $CH_3-C \equiv C-H$ است . در صورتیکه C_4H_6 دارای دو ایزومر استیلنی به فرمولهای گسترده زیر می باشد :



برای نام گذاری ئیدروکربنهای استیلنی پسوند $(-ان)$ را از آخر نام ئیدروکربنهای سیر شده حذف کرده و به جای آن پسوند $(-این)$ قرار می دهند . بدین جهت ئیدروکربنهای استیلنی را به طور کلی آلکین (Alkyne) می نامند . بنابراین نام C_4H_6 ، پروپین و نام C_4H_6 بوتین است .

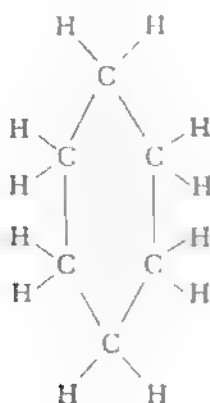
پیش ۱- با استفاده از قواعد نام گذاری ایوپاک نام کامل دو ایرومر بوتین را بنویسید .

پیش ۲- فرمول گسترده ایرومرهای استیلنی C_6H_8 و نام آنها را بنویسید

نیدرو کربنهای حلقوی

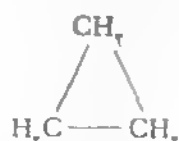
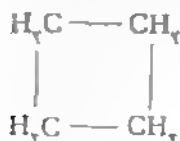
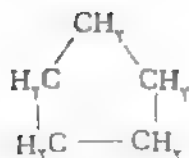
۱۰- نیدرو کربنهای حلقوی سیر شده

قبلا دیدیم که نیدرو کربنهای سیر نشده منواتیلنی دارای فرمول عمومی C_nH_{2n} می باشند .
 در این نیدرو کربنهای دو اتم کربن یک پیوند دو گانه موجود است و در نتیجه می توانند در واکنشهای افرایش شرکت کنند (مثلا محلول آب گرم در تاریکی بی رنگ بمانند) با وجود این، نیدرو کربنهایی وجود دارند که مانند نیدرو کربنهای منواتیلنی دارای فرمول عمومی C_nH_{2n} می باشند ولی معمولا می تواند رنگ بزم را در تاریکی از بین ببرد. با چار این نیدرو کربنها را باید در ردیف نیدرو کربنهای سیر شده (الکان) قرار داد ولی برای اینکه اصل چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن نیدروژن رعایت شود. به چهار به این نیدرو کربنها یک ساختمان حلقوی سپت می دهیم. برای مثال ماده ای با فرمول مولکولی C_6H_{12} وجود دارد که با وجود آنکه فرمول مولکولی آن شبیه نیدرو کربنهای منواتیلنی می باشد ولی می تواند آب گرم را در تاریکی بی رنگ کند. سایر این فرمول گسترده آن را می توان به صورت زیر در نظر گرفت. این نیدرو کربن به خاطر آنکه شش کربنی و سیر شده است می تواند نام هگزان به خود بگیرد. از طرفی چون ساختمان حلقوی دارد کلمه «سیکلو» به اول نام آن اضافه می شود و در نتیجه نام آن «سیکلو هگزان» خواهد بود.



اعضای ساده تر این خانواده: سیکلو پروپان C_3H_6 ، سیکلو بوتان C_4H_8 و سیکلو پنتان C_5H_{10}

نام دارند که فرمول گسترده آنها را می توان به صورت زیر نوشت :



به طور کلی تئیدروکربنهای این خانواده را می توان «سیکلو آلکان» نامید .

به طوری که فرمول گسترده سیکلو هگزان نشان می دهد، در این تئیدروکربن، شش اتم کربن با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل شده و در نتیجه یک شش ضلعی منتظم بدید آورده اند که طبیعتاً هر يك از زوایای آن باید برابر 120° باشد از طرفی چون سیکلو هگزان یک تئیدروکربن سیر شده است، همان طوری که فرمول گسترده آن نشان می دهد، هر يك از اتمهای کربن در آن با چهار اتم دیگر پیوند دارد و بنابراین هیبریداسیون اتمهای کربن می بایستی از نوع sp^2 باشد . می دانیم که زوایای پیوندی در هیبرید sp^3 برابر $109^\circ, 28'$ است . این مطلب ناشکی نیست داده شده به سیکلو هگزان سازگار نیست. دانشمندان برای رفع این اشکال، مولکول سیکلو هگزان را به صورت یک حلقه شش گوشه که در قتمتهایی ار آن حالت خمیدگی به وجود آمده است در نظر گرفته اند . برای این حالت خمیده دو امکان مختلف موجود است که در شکل زیر نشان داده شده است .



صندلی



قایق

بررسی های مختلف نشان داده است که در حقیقت هر دو نوع سیکلو هگزان وجود دارد . این دو نوع سیکلو هگزان به سرعت به یکدیگر تبدیل می شوند و بنابراین بین آنها یک حالت تعادل به وجود می آید ولی شکل صندلی به خاطر آنکه اتمهای تئیدروژن حداکثر فاصله ممکن را از یکدیگر پیدا می کنند از شکل کشتی خیلی پایدارتر است .

بیشتر خواص سیکلو آلکان ها شبیه خواص تئیدروکربنهای سیر شده رنجیری است

۱۱- بنزن

بنزن مایعی است بی رنگ، فرار مایوی نافذ که در روغهای حاصل از تقطیر رغال سنگ وجود دارد . این ماده اهمیت بسیاری در صنایع داروسازی ، رنگسازی ، عطرسازی ، مواد منفجره و پلاستیکها دارد .

تحقیق برای تعیین فرمول بنزن - برای رسیدن به فرمولی که توجه کننده خواص گوماگون یک ماده باشد، باید مراحل مختلفی را طی کرد. دانشمندان برای رسیدن به فرمول بنزن مراحل گوماگونی را طی کرده اند که در زیر نمونه ای از آن را می آوریم.

۱- تعیین نوع عنصرهای تشکیل دهنده بنزن - ارسوختن مقدار کمی بنزن گازهایی حاصل می شود که می تواند آب آهک را شیری رنگ کند و سولفات مس بی آب و سفیدرنگ را به رنگ آبی درآورد. بنابراین نتیجه می گیریم که در این گازها، دی اکسید کربن و محلول آب وجود دارد که ارسوختن کربن و تیدروژن موجود در بنزن پدید آمده اند.

۲- تعیین مقدار عنصرها در مقدار معینی بنزن - برای این منظور آزمایشهای مختلفی انجام شده است. که در زیر گزارش ساده نمونه ای از آن را ذکر می کنیم.

ارسوختن ۰/۳۹ گرم بنزن، ۱/۳۲ گرم دی اکسید کربن و ۰/۲۷ گرم آب تولید شده است. با استفاده از این آزمایش به آسانی می توان مقدار کربن و تیدروژن موجود در ۰/۳۹ گرم بنزن را محاسبه کرد. می دانیم که اگر ۱۲ گرم کربن سوخته، ۴۴ گرم دی اکسید کربن تولید می کند پس ۱/۳۲ گرم دی اکسید کربن از سوختن $\frac{12 \times 1/32}{44}$ یعنی ۰/۳۶ گرم کربن حاصل شده است.

همچنین ارسوختن ۰/۳۹ گرم تیدروژن، ۱۸ گرم آب به دست می آید. پس برای تولید ۰/۲۷ گرم آب، $\frac{2 \times 0/27}{18}$ یعنی ۰/۰۳ گرم تیدروژن به کار رفته است. بنابراین در ۰/۳۹ گرم بنزن، ۰/۳۶

گرم کربن و ۰/۰۳ گرم تیدروژن وجود دارد که چون مجموع وزن این دو عنصر در نمونه داده شده است، پس در ۰/۳۹ گرم می شود نتیجه می گیریم که در بنزن بنزدیک به ۰/۳۶ گرم کربن و ۰/۰۳

۳- تعیین فرمول ساده (تجربی) بنزن - دیدیم که در بنزن در مقابل ۰/۳۶ گرم کربن، ۰/۰۳ گرم تیدروژن وجود دارد. ۰/۳۶ گرم کربن معادل $\frac{0/36}{12}$ یعنی ۰/۰۳ اتم کربن و ۰/۰۳ گرم تیدروژن برابر $\frac{0/03}{1}$ یعنی ۰/۰۳ اتم کربن تیدروژن است. پس در بنزن در مقابل هر ۰/۰۳ اتم کربن، ۰/۰۳ اتم تیدروژن وجود دارد، به عبارت دیگر این دو عنصر به نسبت اتمی مساوی بایکدیگر ترکیب شده اند و فرمول تجربی بنزن می تواند به صورت (CH) نوشته شود.

۴- تعیین حرم مولکولی و فرمول مولکولی بنزن - آزمایش نشان می دهد که چگالی به حالت بحر بنزن نسبت به هوا برابر ۲/۶۹ می باشد. می دانیم که برای تعیین چگالی گازها می توان حرم

مولکولی آنها را بر ۲۹ تقسیم کرد ($d = \frac{M}{29}$). در نیدروکربنهای سیر شده دیدید که با استفاده از این فرمول و با در دست داشتن چگالی می‌توان جرم مولکولی را محاسبه کرد ($M = 29 d$). در مورد بنزن می‌توان نوشت :

$$M = 29 \times 2.69 \approx 78$$

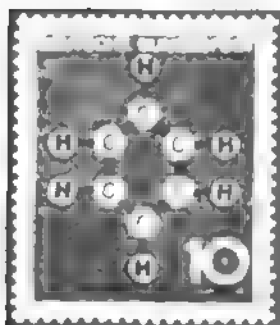
$$M = 78$$

و با استفاده از فرمول ساده بنزن می‌توان نوشت :

$$(CH)_n = 78 \rightarrow 12n = 78 \quad n = 6$$

بنابراین فرمول مولکولی بنزن $(CH)_6$ یا C_6H_6 خواهد شد .

برای هریک از مراحل بالا در قدیم روشهای مشخص و دستگاههای مناسبی وجود داشته است که امروزه چون در آزمایشگاهها مورد استفاده نیست از ذکر حرئیات آنها خودداری شده است.



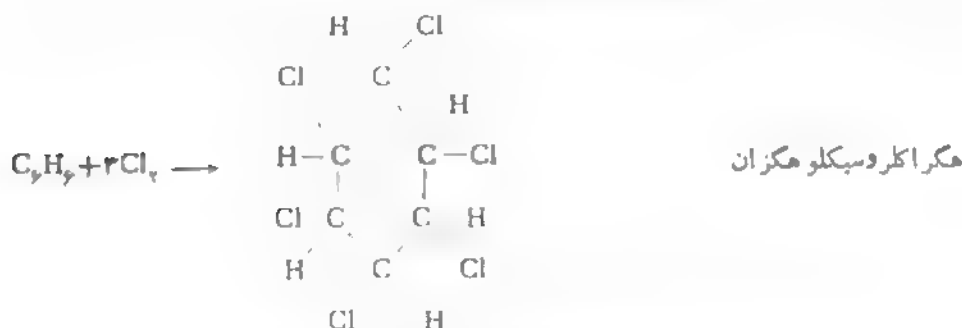
بررسی‌هایی برای رسیدن به فرمول ساختمانی بنزن - پیدا کردن فرمول ساختمانی مناسبی برای بنزن که بتواند خواص آن را توجیه کند، مستلزم آن است که اطلاعاتی درباره خواص آن بدست آوریم :

الف - نیدروژناسیون بنزن - آزمایشهای مختلف نشان می‌دهد که در شرایط مناسب بنزن می‌تواند با نیدروژن ترکیبهای اهرایشی تولید کند. آخرین محصولی که در این مورد بدست می‌آید ماده‌ای حلقوی به فرمول C_6H_{12} است که با آن آشنا هستید و نام سیکلو هگزان را به آن اطلاق کردید . چون بنزن در واکنش اهرایشی شرکت می‌کند، پس می‌توان آن را یک نیدروکربن سیر نشده دانست . ارسوی دیگر چون از ترکیب آن با نیدروژن یک ترکیب حلقوی تولید می‌شود ، پس خود نیز باید دارای ساختمان حلقوی باشد . واکنش نیدروژناسیون کامل آن را می‌توان بصورت زیر نوشت :

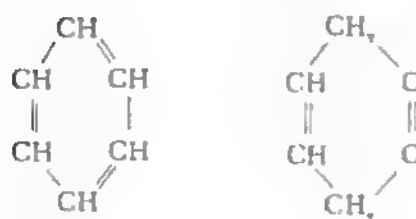
$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

چنانکه ملاحظه می‌شود هر مولکول بنزن ۱.۵ سه مولکول نیدروژن سیر می‌شود. پس می‌توان پیشگویی کرد که در ساختمان آن سه پیوند دوگانه یا یک پیوند سه‌گانه همراه با یک پیوند دوگانه وجود دارد.

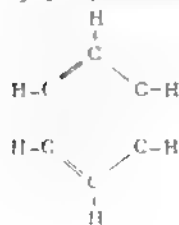
بهمه واکنش افزایشی بنزن با کلر - در شرایط مناسب هر مولکول بنزن حداکثر با سه مولکول کلر سیر می‌شود. آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که عملاً روی هر اتم کربن یک اتم نیدروژن و یک اتم کلر قرار دارد. معادله واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت :



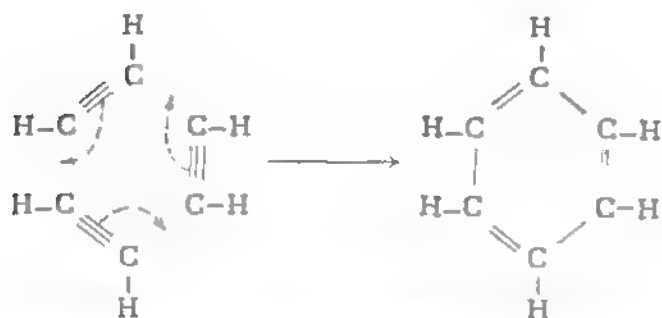
این واکنش نشان می‌دهد که در مولکول بنزن باید سه پیوند دوگانه وجود داشته باشد که به‌طور یک در میان قرار گرفته‌اند و به دنبال بار شدن هر پیوند π ، دو اتم کلر در روی کربن‌هایی که پیوند دوگانه داشته‌اند قرار می‌گیرد. در حالی که اگر یک پیوند سه‌گانه و یک پیوند دوگانه وجود می‌داشت، روی برخی از کربن‌ها می‌بایستی دو اتم کلر وجود داشته باشد و روی برخی دیگر کلر قرار نگرفته باشد چرا ؟ فرمول‌های پیشنهادی بالا را می‌توان به صورت زیر نشان داد :



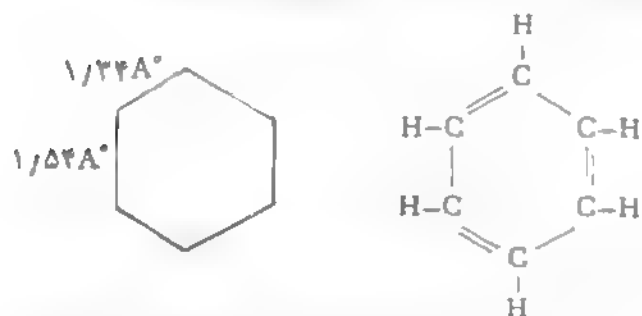
تمرین - واکنش افزایشی ترکیب‌های بالا را با کلر بنویسید و محصولات عمل را مقایسه کنید .
 ککوله در سال ۱۸۶۵ بر اساس نظایر این آزمایش‌ها و محنت تحقیقات فراوان دیگر ، در مول زیر را برای بنزن پیشنهاد کرد :



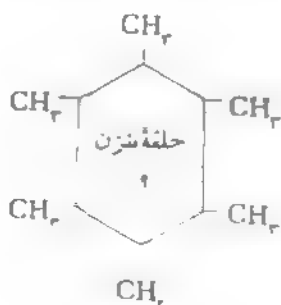
بپ نهیه بنرن از استیلن- بهیاد داریدکه ازتریمریازیون استیلن در شرایط مناسب، بنرن نهیه می‌شود. می‌دانیدکه این واکنش يك واکنش افزایشی است. معادله آن را می‌توان به صورت گسترده زیر نشان داد.



این آزمایش بر وجود سه پیوند دوگانه يك درمیان را درمولکول بنرن تأیید می‌کند.
 ت- عکس برداری ازمولکول به کمک اشعه x- هرگاه بتوانیم ازمولکول بنرن عکس بگیریم، با توجه به فرمول پیشهادی ککوله انتظار داریم که فاصله بین اتمهای کربنی که با پیوند دوگانه به یکدیگر پیوسته‌اند، کمتر و فاصله کربنهایی که با پیوند ساده به هم متصل هستند بیشتر باشد. (بهیاد دارید که طول پیوند C=C برابر ۱/۳۴ آنکستروم و طول پیوند C-C برابر ۱/۵۴ آنکستروم است) پس تصویری برای مولکول بنرن به صورت نامتقارن زیر پیش‌بینی می‌شود:

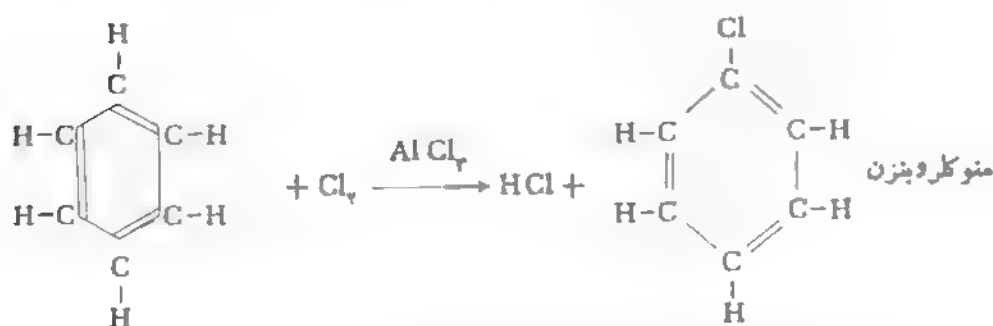


در عمل توانسته‌اند، ارمولکول هکزامتیل بنرن ($C_6(CH_3)_6$) (که در آن به جای هر شش اتم هیدروژن بنرن، شش گروه متیل قرار گرفته است) به کمک اشعه x عکس بگیرند.



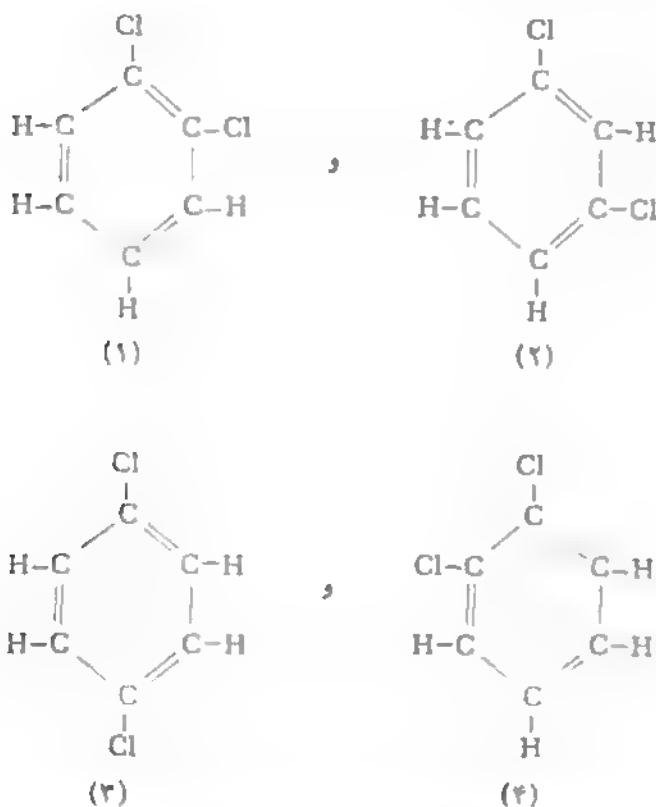
این تصویر همراه با آزمایشهای گوناگون و بررسیهای مختلف نشان داده است که طول پیوندهای $C-C$ در مولکول بنزن یکسان و برابر $1/39$ انگستروم می باشد که نه با پیوند ساده مطابقت دارد نه با پیوند دوگانه.

شب واکنش جانشینی کلر با بنزن - آزمایش نشان می دهد که بنزن در محاورت کلرید آلومینیم به آسانی با کلر ماده ای با فرمول C_6H_5-Cl تولید می نماید که در آن یک اتم کلر جانشین یک اتم هیدروژن شده است. این ماده منوکلروبنزن یا کلرید فنیل^۱ نام دارد. معادله واکنش را با فرمولهای گسترده می توان به صورت زیر نوشت.

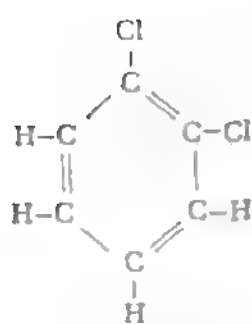


۱- بنیان C_6H_5 - بنیان فنیل (Phenyl) نامیده می شود.

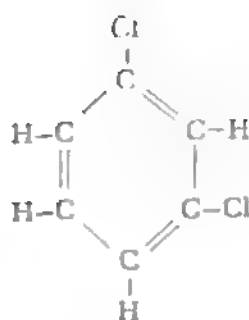
به طوری که ملاحظه می شود، برای منوکلروبنزن يك ایزومر بیشتر نمی توان نوشت. عملاً نیز فقط يك منوکلروبنزن شناخته شده است. در اثر ادامه این عمل، يك اتم کلر دیگر جانشین يك اتم کربن در بنزن می شود و دی کلروبنزن $C_6H_4Cl_2$ به دست می آید. با در نظر گرفتن فرمول گسترده پیشنهادی ککوله می توان گسترده های زیر را برای دی کلروبنزن پیشنهاد کرد:



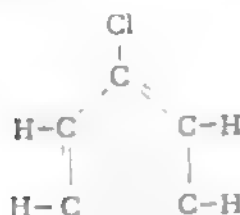
فرمولهای گسترده فوق وجود چهار ایزومر را پیش بینی می کند در صورتی که عملاً برای دی کلروبنزن سه ایزومر بیشتر وجود ندارد و ایزومرهای نشان داده شده با شماره های ۱ و ۴ در کلبه حواس مشابه یکدیگرند و فقط در روی کاغذ فرمول آنها با یکدیگر تفاوت دارد. برای نام گذاری این سه ایزومر می توان کرپها را شماره گذاری کرد و با استفاده از شماره های کرپ، مشتقات دو استخلافی بنزن را نام گذاری کرد. ولی معمولاً این مشتقات را به صورت دیرام گذاری می کنند. اگر دو استخلافی انجام شده روی دو کرپ مجاور باشد، قبل از نام ترکیب کلمه ارتو (ortho) می گذارند. اگر بین آنها فاصله باشد کلمه متا (meta) و اگر در مقابل یکدیگر باشند کلمه پارا (para) می گذارند. بنا بر این ایزومرهای دی کلروبنزن به این صورت نام گذاری می شوند



ارتودی کلروبنزن

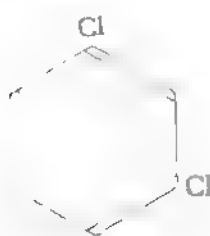
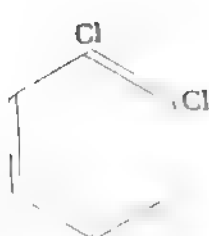


متادی کلروبنزن



پارادی کلروبنزن

فرمولهای بالا را برای سادگی به صورت زیر نیز نشان می دهند :



دانشمندان برای توجیه علت یکسان بودن فرمولهای ۱ و ۲ (یعنی ارتودی کلروبنزن) چنین تصور کرده اند که فرمول گسترده بنزن، حالتی پس فرمولهای ۱ و ۲ (شکلهای صحیح بعد) است و در هیچ لحظه ای نمی توان حالت پایداری برای بنزن در نظر گرفت که با یکی از شکلهای ۱ و ۲ مطابقت داشته باشد. به طور کلی هرگاه برای یک ترکیب بتوان چند فرمول مختلف روی کاغذ آورد که با قواعد فرمول نویسی مطابقت داشته باشد ولی هیچکدام از فرمولها به تنهایی با خواص واقعی ماده مطابقت نکند، دانشمندان نوعی فرمول را در نظر می گیرند که دربردارنده ویژگیهای همه فرمولهای ممکن باشد. مثلاً در مورد بنزن فرمول ۳ را به فرمولهای ۱ و ۲ ترجیح می دهند. حالتهای فرمولی ممکن

را اصطلاحاً شکل‌های رزونانس (Resonance Forms) می‌نامند.

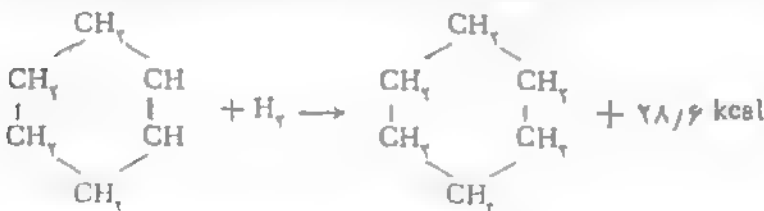


به‌چنین فرمولی اصطلاحاً «هیبرید رزونانس» اطلاق می‌شود. در این گونه موارد، سطح انرژی هیبرید رزونانس از هر یک از دو حالت دیگر پائینتر و در نتیجه مولکول پایدارتر است. به‌کاربردن علامت \longleftrightarrow بین این دو فرمول به‌خاطر آن است که با حالت تعادل که در آن هر دو ترکیب در آن واحد وجود دارند اشتباه نشود.

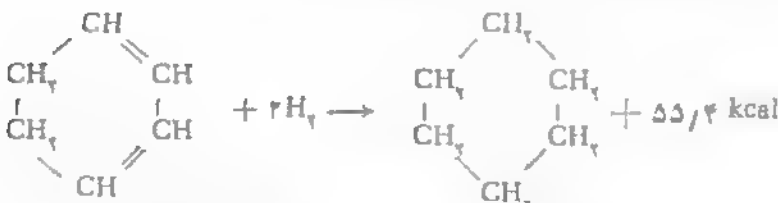
هرگاه فرصت لازم در مورد وجود هیبرید رزونانسی که در سطح انرژی پائین‌تری است صحیح باشد، انتظار می‌رود که سطح انرژی بنزین ترکیبی که دارای سه پیوند دوگانه است پائینتر باشد. برای امتحان این پیش‌بینی، لیدروژناسیون چند ماده دارای پیوند دوگانه را که ساختن حلقوی دارند بررسی می‌کنیم:

بررسی واکنش لیدروژناسیون بنزن از دیدگاه انرژی

واکنش افزایشی لیدروژن به لیدروکربنهای سیر نشده انرژی‌رسان است. مثلاً در واکنش افزایشی یک مول لیدروژن با یک مول سیکلو هگس (C_6H_8) معادل ۲۸/۶ کالو کالری گرم تولید می‌شود:

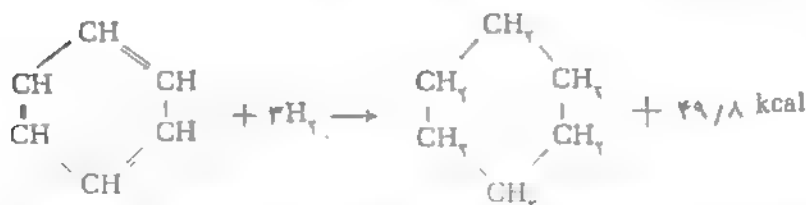


پیش‌بینی می‌شود که واکنش افزایشی ۳،۱ - سیکلو هگرایدی از دو برابر واکنش بالا پدنی در حدود $(2 \times 28.6 = 57.2)$ کیلوکالری انرژی تولید کند.

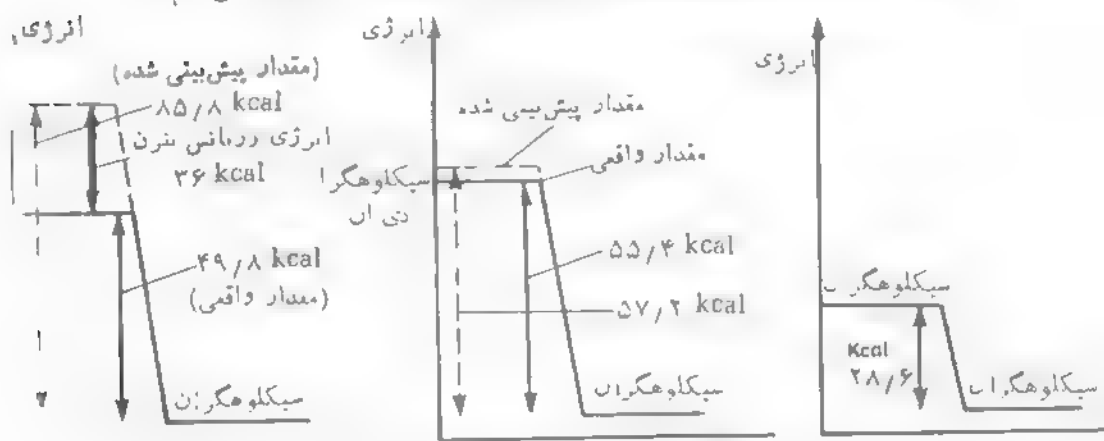


آره، بیش صحت پیش‌بینی قلی را تا اندازه‌ای تأیید می‌کند و مقدار انرژی آزاد شده فقط در حدود ۱/۸ کیلوکالری از مقدار پیش‌بینی شده کمتر است.

در مورد برن که دیمولکول آن ضایع فرمول پیشنهادی ککوله سه پیوند دوگانه وجود دارد
 انرژی مورد نیاز آزاد شده در حدود ۳ برابر سیکلو هگزین یعنی $3 \times 28/6 = 85/8$
 کیلوکالری باشد. در صورتی که نمایش وضع غیر منتظره ای را نشان می دهد و گرمای حاصل آن $49/8$
 کیلوکالری برمول پایین می آید :



برای مقایسه بهتر نمودار تغییرات انرژی در سه مورد بالا را در زیر نشان می دهیم .

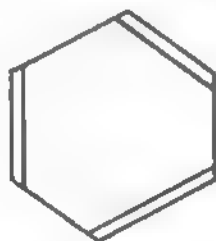


تفاوت انرژی آزاد شده با مقدار پیش بینی شده واقعاً شکست آور است. $85/8 - 49/8 = 36$ کیلوکالری ، چرا این تفاوت وجود دارد ؟

می دانید که انرژی تولید شده در یک واکنش شیمیایی را می توان تفاوت بین انرژی مواد اولیه و انرژی مواد حاصل داشت چون انرژی تولید شده از مقدار پیش بینی شده کمتر می باشد، پس باید قبول کرد که سطح انرژی شرن به اندازه ۳۶ کیلوکالری از مقدار مورد انتظار پایین تر بوده است . این مقدار انرژی را اصطلاحاً انرژی ررناس برن می نامند. به همین علت فرمول شرن را گاهی به یکی از صورت های زیر نشان می دهند .



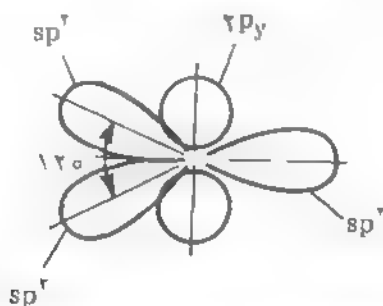
ولی از آنجا که در مول پیشنهادی ککوله بهتر و آسانتر می‌تواند برای نوشتن معادله واکنشهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، هنوز در برخی موارد از آن استفاده می‌کنند. در این موارد معمولاً همان حلقه شش گوشه را بدون رعایت محل پیوندهای دو گانه و فقط با رعایت این نکته که باید اتصالها يك درمیان قرار گرفته باشند می‌نویسند :



باید توجه داشت که در هر گوشه حلقه يك کربن و يك هیدروژن وجود دارد که برای سادگی از نوشتن آنها خودداری شده است .

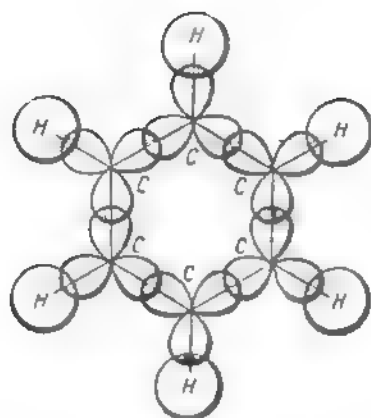
ساختار الکترونی بنزن

در فرمولهای ککوله بزن ملاحظه کردیم که هراتم کربن ، مانند اتمهای کربن در اتیل ، با سه اتم دیگر پیوند دارد . بنابراین می‌توان هیبریداسیون sp^2 را برای اتمهای کربن بنزن در نظر گرفت . به یاد دارید که در هیبریداسیون sp^2 ، يك ارییتال $2s$ با دو ارییتال از ارییتالهای $2p$ مثلاً $2p_x$ و $2p_z$ هیبرید می‌شود و در نتیجه سه ارییتال هیبرید sp^2 به وجود می‌آید . مطابق شکل،



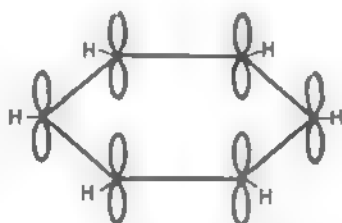
محورهای سه ارییتال هیبرید sp^2 بر روی يك سطح قرار دارد و بین آنها زاویه 120° درجه برقرار است. محور ارییتال $2p_y$ که دست نخورده باقی مانده است، بر سطحی که سه ارییتال هیبرید sp^2 را در بر می‌گیرد عمود است .

حال اگر شش اتم با این نوع هیبریداسیون در نظر بگیریم، از همپوشانی ارییتالهای هیبرید sp^2 بین اتمهای کربن ، شش پیوند سیگما (σ) به وجود می‌آید ، به طوری که از آنها يك حلقه شش گوش تشکیل می‌شود .

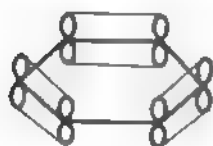


پوشش متقابل اربیتالهای هیبرید sp^2 و تشکیل شش پیوند سیگما (σ) بین اتمهای کربن .
 اربیتالهای $2p_y$ نشان داده شده است .

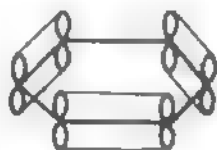
در این حالت برای اتم کربن یک اربیتال هیبرید sp^2 در کنار حلقه و یک اربیتال $2p_y$ عمود بر صفحه‌ای که حلقه را در بر می‌گیرد، باقی می‌ماند . از همپوشانی اربیتالهای sp^2 با اربیتالهای s مربوط به هیدروژن ، شش پیوند سیگما بین اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل می‌شود . در این حالت کلیه اتمهای کربن و هیدروژن بر روی یک سطح قرار می‌گیرند و در نتیجه محور اربیتالهای $2p_y$ باقی‌مانده مطابق شکل با یکدیگر موازی خواهند بود . اگر اربیتالهای $2p_y$ دو به دو یکدیگر



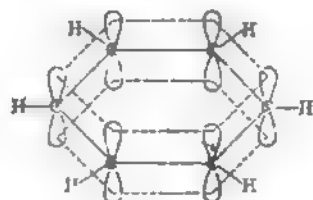
را از چلو پیوشانند و سه پیوند π تشکیل دهند، فرمولهای ککوله بنزن نتیجه می‌گردد (شکلای ۱ و ۲) . ولی واقعیت این است که یک اربیتال $2p_y$ ممی می‌تواند با اربیتالهای $2p_y$ مربوط به اتمهای کربن سمت راست و چپ خود همپوشانی حاصل نماید و بدین ترتیب پیوندهای π مطابق شکل (۳) در بالا و پایین سطح حلقه یک ابر الکترونی پیوسته و مشترک تشکیل می‌دهند که برخلاف



(۱)

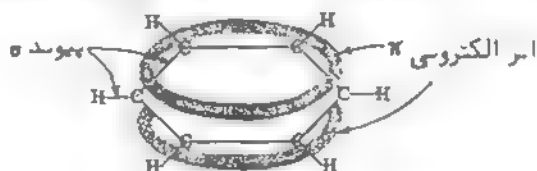


(۲)

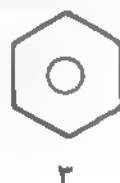


(۳)

ابر الکترونی در مولکول اتیلن ، به دو اتم کربن به خصوص تعلق ندارد ، بلکه هر شش اتم کربن حلقه بنزنی در آن سهیم هستند . بنابراین الکترونها ی پیوندهای دو گانه در مولکول بنزن جای مشخص و معینی را اشغال نمی کنند ، بلکه مطابق شکل ، در بالا و پایین سطح حلقه بنزن به طور یکنواخت



گسترده شده اند . این فرمول ساختمانی بنزن تا کنون توانسته است کلیه خواص بنزن را توجیه کند . با وجود این ، همانطور که قبلا نیز اشاره کردیم ، در موقع فرمول نویسی بیشتر از فرمولهای ککوله (۱ و ۲) و یا از فرمول ۳ و به خصوص از فرمولهای خلاصه شده زیر استفاده می شود .



در مباحث بعدی این کتاب برای نمایش بنزن بیشتر از فرمول ۳ استفاده خواهیم کرد . در هر صورت از هر نوع فرمولی که برای نمایش مولکول بنزن استفاده شود ، باید همیشه خاطر داشت که بنزن مولکولی مسطح است ، یعنی کلیه اتمهای کربن و هیدروژن بر روی یک سطح قرار گرفته اند هم چنین کلیه پیوندهای کربن - کربن یکسانند و هیدروژنها موقعیت مشابهی را اشغال

کرده اند و بالاخره ردایای $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ و $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$ همگی برابر ۱۲۰ درجه می باشند .

بررسی واکنشهای جانبی بنزن

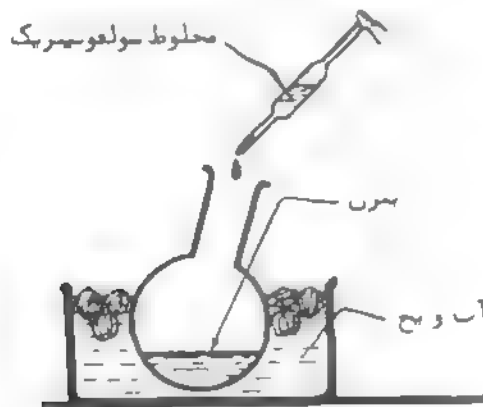
یکی از تفاوتهای اساسی میان بنزن و هیدروکربنهای سیر نشده ای چون اتیلن در این است که بنزن با این که یک هیدروکربن سیر نشده است ، تمایل زیادی برای شرکت در واکنشهای افزایشی از خود نشان نمی دهد . مثلا بنزن برخلاف اتیلن توانایی می رنگه کردن آب یرم را در تادیکی ندارد . هیدروژناسیون بنزن نیز مشکل است . علت را در این موارد می توان به پایداری بیشتر حلقه بنزن مربوط دانست . به طور کلی می توان گفت که واکنشهای افزایشی در بنزن به سختی صورت می گیرند ، برعکس ، بنزن برای شرکت در واکنشهای جانبی تمایل فراوان دارد . در زیر ضمن انجام دادن یک آزمایش چند واکنش جانبی بر روی حلقه بنزن را بررسی می کنیم .

آزمایش : تهیه نیتروبنزن^۱

انزارد مواد مورد نیاز، بالون 100°C ، استوانه مدرج، بنزن، اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتريك غلیظ.

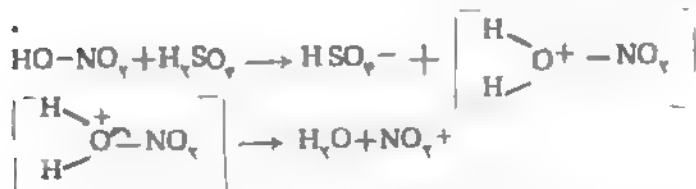
در حدود 5CC اسید سولفوریک غلیظ را با احتیاط در بالون بریزید و آنرا در آب یخ سرد کنید. ضمن تکان دادن طرف در حال سرد شدن به تدریج 5CC اسید نیتريك غلیظ به آن بیفزایید. سرد کردن مخلوط را تا رسیدن به دمای اطاق ادامه دهید.

در حدود 3CC بنزن را در یک داللی بریزید و قطره قطره از مخلوط دو اسید به آن اضافه کنید و مرتباً طرف را تکان دهید و گاه گاهی آنرا سرد کنید. آیا بوی خاصی به مشام شما می رسد؟ این بو یادآور چه نوع ماده ای برای شماست؟ ماده حاصل چه رنگی دارد؟



تمرین - با توجه به نامحلول بودن بنزن و نیتروبنزن در آب، جدوشی برای تفکیک این دو ماده از یکدیگر و اراقب ماده اسیدها پیشنهاد می کنید (وزن حجمی بنزن $5/88$ و نیتروبنزن $1/2$ گرم بر سانتیمتر مکعب است).

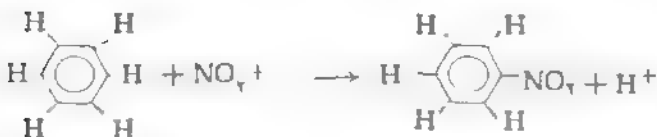
بررسی نیتراسیون بنزن - نیتراسیون بنزن یعنی حاشین کردن یکی از پیوندهای حلقه بنزن به وسیله یک گروه NO_2 (که آنرا گروه نیترو می نامیم)، به کمک اسید نیتريك غلیظ در حضور اسید سولفوریک غلیظ. در ابتدا، اسید سولفوریک غلیظ، اسید نیتريك را به یک جزء بسیار فعال موسوم به یون نیترونیم NO_2^+ تبدیل می کند.



۱ - بخارات نیتروبنزن نسبتاً سمی است با احتیاط عمل نمائید.

یون نیترونیوم NO_2^+ که حامل یک بار مثبت است، به علت کمبود الکترون و تمایل به جذب الکترون، الکتروفیل (الکترون دوست) خوانده می‌شود.

هکسام ریختن مخلوط دواسید بر روی بنزن، یون نیترونیوم به حلقه بنزنی حمله می‌کند و جای یک هیدروژن را می‌گیرد.



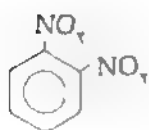
یون H^+ می‌تواند به وسیله HSO_4^- حاصل از واکنش فوق جذب شود و اسید سولفوریک پدید آید.



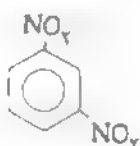
واکنش نیتراسیون بنزن به طور کلی یک واکنش جانشینی به شمار می‌رود، زیرا گروه NO_2 جای یک هیدروژن را گرفته است و چون گروه NO_2 بنا به تعریف یک گروه الکتروفیل است، این نوع واکنش‌ها را واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی می‌نامند.

ترکیبی که از این واکنش به دست می‌آید، منونیتروبنزن نامیده می‌شود که بویی شبیه به بوی بدام تلخ دارد و برای معطر کردن صابونهای ارزان قیمت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

هرگاه درصدد باشیم عمل جانشین کردن گروه نیترو را به جای هیدروژن در حلقه بنزن ادامه دهیم و به جای یکی دیگر از هیدروژنهای حلقه بنزن، یک گروه نیترو بنشانیم، دی نیترو بنزن به دست می‌آید که مانند دی کلروبنزن دارای سه ایزومر به صورت زیر است.



ارتو دی نیتروبنزن
(۲،۱-دی نیتروبنزن)



متا دی نیتروبنزن
(۳،۱-دی نیتروبنزن)



پارا دی نیتروبنزن
(۴،۱-دی نیتروبنزن)

عملاً از نیتراسیون منونیتروبنزن، بیشتر متا دی نیتروبنزن تشکیل می‌شود و مقدار ایزومرهای ارتو و پارا دی نیتروبنزن بسیار ناچیز است (عملاً در حدود ۵ درصد محصول ایزومر متاست). در گروه NO_2 چون الکترونگاتیوی اکسیژن از نیتروژن بیشتر است، اکسیژن الکترونها را به اشتراک بین خود و نیتروژن و با به سمت خود می‌کشد و در نتیجه نیتروژن نمی‌تواند الکترونها را به گروههای دیگر بدهد و آن متصل هستند به طرف خود جذب کند. به همین علت گروه نیترو را یک گروه الکترون

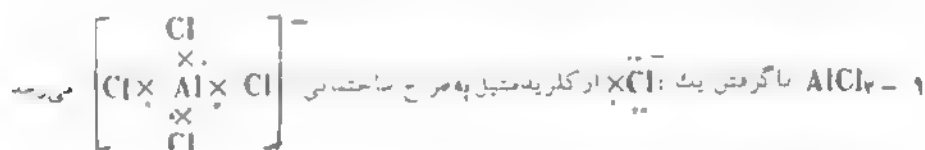
گیرنده (یا الکتروفیل) به ششامی آورد. آزمایشهای مشابه نشان می‌دهد که کلیه گروههای الکترون گیرنده مانند گروه نیترو عمل کرده و وقتی بر روی حلقه بنزنی قرار گیرند، گروه بعدی را بیشتر به محلهای متا هدایت می‌نمایند و بدین جهت این گروهها را هدایت کننده متا می‌نامند.

الکلیاسیون بنزن

چنانچه کلرید متیل را در مجاورت کلرید آلومینیم بر بنزن اثر دهند، گیدو کرینی موسوم به متیل بنزن (یا تولوئن) بدست می‌آید. این واکنش را واکنش الکلیاسیون (Alkylation) می‌نامند زیرا گروه متیل که يك گروه الکیل است، جانشین یکی از گیدو و زنهای حلقه بنزن می‌شود. این واکنش بر از جمله واکنشهای جانشینی الکتروفیلی بر روی حلقه بنزن به شمار می‌رود (در این مورد بحث الکتروفیل را کاتیون متیل CH_3^+ به عهده دارد)^۱



(متیل بنزن یا تولوئن)



یون CH_3^+ نیز در واکنش با بنزن شرکت می‌کند

یون $AlCl_4^-$ را یون کمپلکس Complex ion می‌نامند.

یونهای کمپلکس در ترکیبات عصبی واسطه بیشتر دیده می‌شوند. برای مثال در ریبیتن

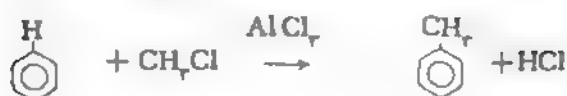


$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بدیده می‌آید. ریبیتن آب آمونیاک در محلول بیشتر تفرقه می‌رسد تشکیل



تعداد یونها یا مولکولهای یونیکه در اطراف يك یون یا تم مرکزی قرار می‌گیرند،

عدد کوئوردیناسیون Coordination Number آن یون یا اتم می‌نامند در مثالهای فوق عدد کوئوردیناسیون آلومینیوم، مس و نقره به ترتیب ۴، ۴ و ۲ می‌باشد.



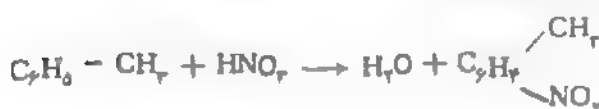
۹۲- نیدروکربنهای هم خانواده بنزن

در بالا با یکی از نیدروکربنهای هم خانواده بنزن به نام تولوئن آشنا شدید. تولوئن از نظر بسیاری از خواص شبیه بنزن است. از جمله این ماده مانند بنزن و سایر نیدروکربنها می سوزد و از سوختن آن دی اکسید کربن و آب به دست می آید.

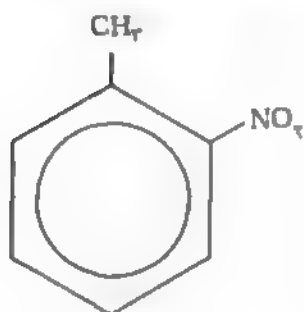


از سوی دیگر، واکنش افزایشی آن با نیدروژن و کربن مانند بنزن به سختی صورت می گیرد. تولوئن همچنین مانند بنزن در واکنشهای جانبی شرکت می کند. برای مثال بتراسیون و کلر اسیون آن را بررسی می کنیم:

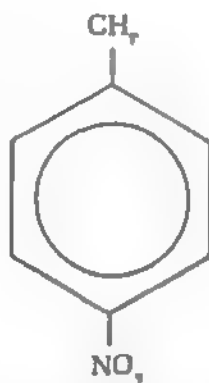
بتراسیون تولوئن هرگاه اسید بتریک را در مجاورت اسید سولفوریک بر تولوئن اثر دهیم نخستین محصولی که به دست می آید منونیترو تولوئن است.



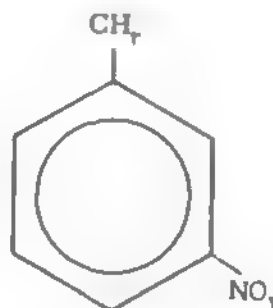
منونیترو تولوئن دارای سه ایزومر با فرمولهای گسترده و نامهای زیر است:



ادئونیتروتولوئن



پارانونیتروتولوئن

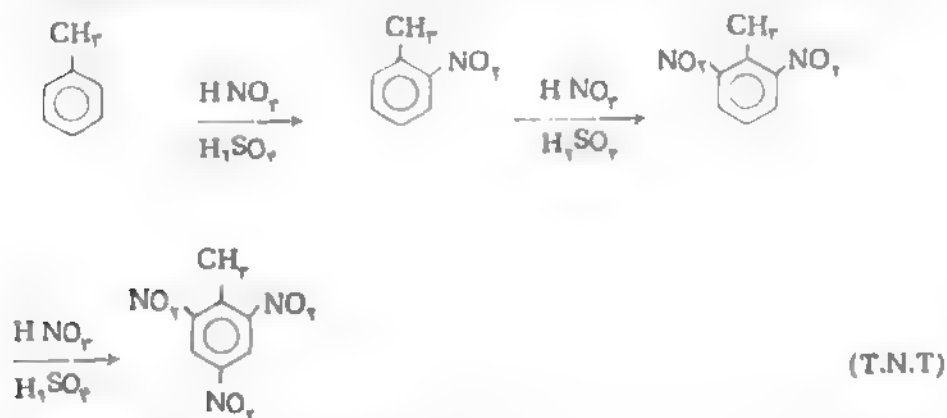


متانونیتروتولوئن

به یاد دارید که اگر نخستین استخلاف یک گروه الکترون گیرنده (مانند NO_2) باشد، استخلافهای بعدی بیشتر در موقعیتهای متا انجام می گیرد. در مورد نیتراسیون تولوئن در عمل مشاهده می شود که

بیشتر ایرومرهای ارتو و پارا تولید می‌شود و مقدار ایزومر متا بسیار کم است. پس می‌توان نتیجه گرفت که گروه متیل که یک گروه الکترون دهنده است، بر خلاف گروه‌های الکترون گیرنده، هدایت‌کننده ارتو و پارا می‌باشد.

آزمایش نشان می‌دهد که ۶۲ درصد محصول، ایرومر ارتو، ۳۳ درصد آن ایرومر پارا و ۵ درصد نیز ایرومر متا می‌باشد. زیادتر بودن مقدار درصد ایرومر ارتو را می‌توان چنین توجیه کرد که در حلقه بنزی موجود در مولکول تولوئن، در مقابل یک موقعیت پارا هست به CH_3 ، دو موقعیت ارتو وجود دارد. بنابراین احتمال جانشینی در موقعیت ارتو باید دو برابر احتمال آن در موقعیت پارا باشد. چنانکه ملاحظه می‌شود، آزمایش نیز تا اندازه زیادی این موضوع را تأیید می‌کند. آخرین محصولی که از بتراسیون تولوئن به دست می‌آید، تری نیترو تولوئن Tri Nitro Toluene است که معمولاً آن را T.N.T می‌نامند و از مواد منفجره بسیار قوی است.



اثر کلر بر تولوئن: کلر نیز می‌تواند با تولوئن واکنش جانشینی انجام دهد. هرگاه گاز کلر را در تاریکی بر تولوئن مایع که به آن مقداری کلرید آلومینیم به عنوان کاتالیزور اضافه شده است، وارد کنیم، یک اتم کلر به‌جای یکی از هیدروژن‌های حلقه می‌نشیند. (درجه موقعیتی ۱)



تمرین - فرمول گسترده و نام ایرومرهای منوکلرو تولوئن را بنویسید و با ذکر علت توضیح دهید که از کدام ایرومر بیشتر و از کدام ایرومر کمتر از همه تولید می‌شود.

بدیهی است که ادامه عمل کلراسیون در پایان به تولید تری کلرو تولوئن منجر می‌شود. چرا؟

تمرین - معادله شیمیایی واکنش تولید تری کلرو تولوئن را با به کار بردن فرمول گسترده مواد بنویسید.

اگر گاز کالر را در روشنائی از داخل تولوئن جوشان عبودهیم، کالر جانشین فیدروژن گروه

متیل می شود .



ماده حاصل کلرید بنزیل^۱ نامیده می شود. بدیهی است که این واکنش مانند واکنش کلر اسیون متان یک واکنش رادیکالی است و مانند آن نیز می تواند تا جانشین شدن تمام اتمهای فیدروژن موجود در گروه متیل ادامه پیدا کند .

اکسید اسیون تولوئن - شاخه های فرعی موجود بر روی حلقه بنزی تحت تأثیر اکسید کننده مناسب، اکسید شده و به عامل اسیدی تبدیل می شوند . محلول پرمنگنات پتاسیم تولوئن را اکسید کرده ، ترکیبی به نام اسید بنزوئیک پدید می آورد .



از اکسید کردن اتیل بنزن $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ در اسید فسفروئیک ماده سب می آید .



فیدروکربنهای معطر یا آروماتیک (Aromatic Hydro carbons)

قبلاصن بررسی ساختمان مولکولی سرس به این نتیجه رسیدیم که الکترونها پیوندهای پی (π) به اتمهای مخصوصی تعلق ندارند ، بلکه به صورت دوپاره از الکترونی در بالا و پایین سطح حلقه بنزن گسترده شده اند کلیه ترکیباتی را که مانند بنزن ساختمان حلقوی داشته باشند و از الکترونی π در آنها «غیرمستقر» می باشد، معطر یا آروماتیک می نامند .

ترکیبات آروماتیک در ویژگیهای زیر مشترک هستند :

۱- همگی ساختمانی مسطح دارند .

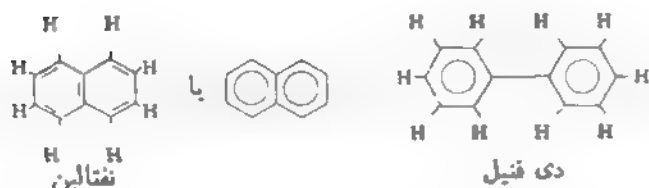
۲- باوجود آنکه این ترکیبات سیر نشده هستند، برای شرکت در واکنشهای ابراشی تمایل زیادی از خود نشان نمی دهند .

۳- این ترکیبات بیشتر در واکنشهای جانشینی الکترونیلی شرکت می کنند .

۱- بنوات $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 -$ یا بنزیل (Benzil) می نامند .

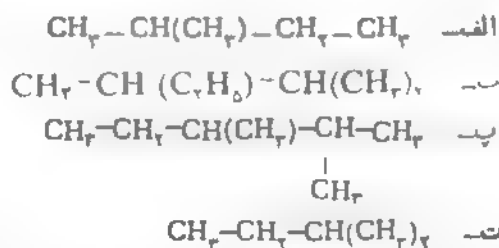
۲- در اینجا علامت \square نشانه اکیزنی است که به وسیله محلول اکسید کننده در اختیار ماده اکسید شونده قرار می گیرد .

مشتقات بنزن را نخستین بار از ترکیباتی به دست آوردند که بویی مطبوع داشتند. به این جهت نام معطر به این ترکیبات داده شده است.^۱ امروزه آنها را از منابع گوناگون تهیه می کنند. در ساختمان بسیاری از ترکیبات آروماتیک بیش از یک حلقه بنزنی شرکت دارد. اتصال حلقه های بنزنی در این ترکیبات طوری است که مانند آنچه در دی فنیل دیده می شود، هریک از حلقه ها خصوصیات فردی خود را حفظ می کند و با آنکه حداقل در ۲ اتم کربن مشترک می باشند (مانند نفتالین)

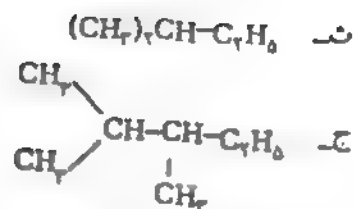


پرسش و تمرین

- فرمول های ساختمانی هفت الکان اول را که دارای زنجیر نرمال باشند بنویسید. همچنین فرمول های ساختمانی گروه های زیر را رسم کنید: متیل، اتیل، پروپیل، ایزوپروپیل.
- فرمول ترکیبات زیر را بنویسید:
 - الف: ۲- متیل - ۳- اتیل هگزان
 - ب: ۴،۳،۳- تری متیل هپتان.
 - نام ترکیبات زیر را به روش ایوپاک بنویسید:
 - الف: $(CH_3)_4CH-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$
 - ب: $CH_3-CH_2-C(CH_3)_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$
 - پ: $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
 - چرا واکنش هالوژناسیون یک الکان را یک واکنش زنجیری می نامند؟
- فرمول های زیر را به روش ایوپاک نامگذاری کرده و آنهایی را که تکراری هستند مشخص نمایید.



۱- باید توجه داشت که برخی مواد بسیار بدبو نیز وجود دارند که به علت وجود حلقه نترسی در ساختمان آنها، باز هم از نظر شیمیایی جزو ترکیبات معطر به شمار می روند.



۶- هریک از مفاهیم زیر را تعریف کنید:

الف- ایزودوکربن ب- اولئین پ- هومولوگ ت- فرمول تجربی

ث- فرمول مولکولی ج- فرمول ساختمانی د- ایزومری

۷- فرمول ساختمانی ترکیبات زیر را رسم کنید:

(الف) ۱- بوتن (ب) ۳،۱- پنتادیان (پ) ۲- کلرو - ۳ - منیل - ۱ - بوتن

۸- از واکنش کلر با اتان در مقابل اشعهٔ فرابنفش اندکی بوتان نیز ممکن است تولید شود

چگونگی عمل را توضیح دهید.

۹- ترکیبات زیر به کدام گروه ایزیدوکربن‌ها تعلق دارند؟ (الف) C_5H_8 (ب) C_6H_{10} (ت)

$C_{11}H_{22}$

۱۰- جرم مولکولی یک ایزیدوکربن سیر شده ذنجیری ۵۸ است. فرمول مولکولی این

ایزیدوکربن چیست؟ چند فرمول ساختمانی برای آن می‌توان نوشت؟ نام شیمیایی هریک را به‌دوش

نام‌گذاری ایوپاک بنویسید.

۱۱- تجزیه کمی یک ایزیدوکربن از راه سوزاندن آن، نتایج زیر را داده است:

وزن نمونه ۰/۳۲ گرم

وزن CO_2 ۰/۸۸ گرم

وزن آب ۰/۷۲ گرم

فرمول تجربی این ایزیدوکربن را تعیین کنید.

۱۲- ۱۶۸ میلی‌گرم از یک ترکیب ناشناخته را در حضور اکسیژن کافی می‌سوزانیم.

۵۲۸ میلی‌گرم CO_2 و ۲۱۶ میلی‌گرم H_2O تشکیل می‌شود. اگر جرم مولکولی این ترکیب ۵۶

باشد، فرمول مولکولی این ترکیب چیست؟

۱۳- ترکیب درسد عناصر را در الف) C_4H_6O (ب) C_4H_6OCl محاسبه کنید.

۱۴- آیا انتظار دارید وقتی ترکیب آلی C_4H_4Cl را با محلول آبی نیترات نقره مجاور

سازند، بلافاصله رسوب کلرید نقره تشکیل شود؟ چرا؟

۱۵- برای تعیین کردن فرمول تجربی، فرمول مولکولی و فرمول ساختمانی یک ترکیب چه

اطلاعاتی لازم دارید؟

۱۶- فرمول‌های ساختمانی ایزومرهای سیس و ترانس را برای ۲- پنتن نمایش دهید.

۱۷- يك مولكول گرم ۲- هگرن را در درجه حرارت معمولی با مقداری کافئین برم عمل می کنند و ۱۰۰ گرم محصول به دست می آید . بازده واکنش چند درصد بوده است ؟

۱۸- حجم گاز اتیلن را که از ۵۰ گرم اتانول در شرایط متغیر به دست می آید ، محاسبه کنید، در صورتیکه بهره عمل ۶۰/۵۰ (۶۰ درصد) باشد .

۱۹- وقتی نمونه ای از يك تیدروکربن را در تریکلرید کربن با محلول برم در تتراکلرید کربن به جا در می سارید ، رنگ برم به سرعت از بین می رود بی آنکه HBr آزاد شود، این آزمایش چه چیز را ثابت می کند ؟

۲۰- از ۴۰ گرم کریید کلسیم با درجه خلوص ۹۰ درصد، چند ساعتی مثرمکب استیلان در شرایط متغیری به دست می آید ؟

۲۱- يك نمونه مایع، شفاف و بی رنگ در دست است. این نمونه می تواند، هگرن، ۱- هگرن و یا ۱- هگرن باشد. چگونه می توان با آزمایش ساده ، نمونه مورد نظر را شناسایی کرد ؟

۲۲- ترکیب A به فرمول C_6H_8 با پتراب نقره آمونیاکی رسوب می دهد. چه فرمول یا فرمولهایی می توان به آن نسبت داد ؟

۲۳- اگر ار کریید کلسیم شروع کنم، نشان دهید چگونه می توان ترکیب تری ربر را تهیه کرد ؟

الف- ۲۰۱- دی برمواتیلن ب- ۲۰۱- دی برمواتان

پ- ۱۰۱- دی برمواتان ت- متو برمواتیلن

ث- وینیل استیلن ج- استیلید من

چ- تترای برمواتان متقارن

۲۴- ایزومر ترانی در تیدروکربن های اتیلنی از ایرومر میس پایدارتر است . چه علتی

برای این مطلب در نظر می گیرید ؟

۲۵- چه حجم تیدروژن در شرایط متغیری برای سیر شدن کامل ۵/۷ گرم ۱- پنتن لازم است ؟

۲۶- تیدروکربن های A و B دارای مشخصات زیر هستند

| چگالی بخار نسبت به هوا | $^{\circ}C$ | $\%H$ | نقطه ذوب | نقطه جوش |
|------------------------|-------------|-------|----------------|-------------|
| A | ۸۵/۷ | ۱۴/۳ | -139° | 4° |
| B | ۸۵/۷ | ۱۴/۳ | -106° | 1° |

تیدروکربن های A و B هر دو آب برم را به آسانی بی رنگ می کنند و محصول عمل در هر دو مورد،

فرمول ساختمانی یکسانی دارد. فرمول ساختمانی و نام تیدروکربن های A و B را مشخص کنید .

۲۷- واکنش افزایشی چیست؟ از واکنش HCl با پروپن چه ماده‌ای به دست می‌آید؟ معادله واکنش و نام ماده حاصل را بنویسید.

۲۸- فرمول مولکولی یکی از هومولوگهای متان را که ۲۸ اتم هیدروژن دارد بنویسید.

۲۹- کدام هیدروکربن است که از واکنش افزایشی آن با برم Br_2 - دی بروموتان تشکیل می‌شود؟ در صورتی که بدانیم مولکول این هیدروکربن قطبی است.

۳۰- فرمول تجربی یک هیدروکربن CH_4 می‌باشد. چگالی بخار آن نسبت به هیدروژن برابر ۲۸ است. اولاً- فرمول مولکولی آن را مشخص کنید. ثانیاً- فرمول ساختمانی کلیه ایزومرهای زنجیری و حلقوی آن را بنویسید.

ثالثاً- کدام یک از این ایزومرهای ساختمانی دارای ایزومر هندسی می‌باشد؟ نام و فرمول گسترده این ایزومرها را مشخص کنید.

۳۱- ۵/۲۱ گرم از یک هیدروکربن اتیلنی با ۵/۸ گرم برم سیر می‌شود. فرمول مولکولی آن را تعیین کنید.

۳۲- به مخلوط ۲ لیتر اتان و استیلن ۲ لیتر هیدروژن افزودیم و مخلوط گازی جدید را از روی کاتالیزور نیکل عبور دادیم. کلیه واکنش‌های ممکن انجام گرفت و حجم مخلوط در پایان به ۳/۲ لیتر رسید. درصد حجمی اتان و استیلن را در مخلوط اولیه حساب کنید.

۳۳- سه مایع بنزن، هگزان و هگرن موجود است. چگونه می‌توان آنها را به طریق شیمیایی از یکدیگر تشخیص داد؟

۳۴- برانرتری مریزاسبون پروپن، یکی از هومولوگهای بنزن به دست می‌آید. معادله واکنش را بنویسید و نام ترکیب حاصل را ذکر کنید.

۳۵- هیدروکربنی به فرمول C_7H_8 در اختیار داریم که رنگه آب برم در مایکی را تغییر نمی‌دهد اما در ترکیب اضافی با هیدروژن به متیل سیکلو هگزان و برانر اکسید شدن به اسید بنزوئیک تبدیل می‌شود. فرمول ساختمانی این هیدروکربن را مشخص کنید.

۳۶- در صورتیکه بدانید که برای دی‌کلرو بنزن سه ایزومر وجود دارد که فرمول تحریری آنها

$C_6H_4Cl_2$ است، اولاً- فرمول مولکولی دی‌کلرو بنزن را تعیین کنید.

ثانیاً- فرمولهای ساختمانی و نام ایزومرهای این ماده را بنویسید

ترکیبات آلی اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار

داستیم که تعداد مواد آلی بسیار زیاد است و روی هم رفته عده محدودی عنصر در ساختمان آنها شرکت کرده‌اند. همچنین دانستیم که کربن و هیدروژن تقریباً در تمام مواد آلی وجود دارند. پس از شناخت انواع اسامی هیدروکربنها، در این فصل بررسی‌های خود را درباره سایر ترکیبات آلی که در حقیقت می‌توان آنها را مشتقاتی از هیدروکربنها نام برده دانست، ادامه می‌دهیم.

به علت تنوع زیاد و فراوانی ترکیبات آلی، در اینجا، توجه خود را بیشتر به ظروف استفاده از مفاهیم و اصول علمی جهت انجام دادن برخی بررسی‌های کلی کرده و دسته‌های مواد گوناگون را فقط از نظر شناخت عملهای اصلی تمیز دهیم. آنها مورد توجه قرار می‌دهیم. به همین علت در اغلب موارد به بررسی ویژگیهای مهم يك نمونه ز هر دسته اکتفا کرده و از پرداختن به بسیاری موارد جزئی خودداری می‌کنیم.

الکها، فلها و اتراکسیدها

این ترکیبات اضافه بر دو عنصر کربن و هیدروژن اکسیژن نیز دارند. اکسیژن در این ترکیبات با پیونده ساده‌ای به اتم کربن وصل شده است.

نمونه بارز این ترکیبات اتیل الکل است که در اینجا با تفصیل بیشتری مورد توجه قرار می‌گیرد.

۱- اتیل الکل^۱ (الکل معمولی)

برای نخستین بار، این الکل توسط محمد بن زکریای رازی دانشمند معروف ایرانی از تقطیر شراب به دست آمد.

اتیل الکل مایعی است بی‌رنگ با بوی مخصوص که در فشار متعارفی در 78.5°C می‌جوشد و در 114°C - منجمد می‌شود. قابلیت حل شدن آن در آب بسیار زیاد است و در آن به هر سببی حل می‌شود.

۱- اتیل الکل یا الکل اتیلیک.

تحقیق درساختمان الککل :

برای تعیین فرمول شکل برآید فرمول برن باید مراحل می باشد آن را می کرد :

الف- تعیین نوع و مقدار عنصرها : آزمایش نشان می دهد که هر گاه 0.92 گرم اتیل الککل سوخته ، 1.76 گرم دی اکسید کربن و 1.08 گرم آب تولید می شود و به غیر از این گازها ، ماده دیگری به دست نمی آید. از این واکنش حا کستری بر بر جای می ماند. چون از سوختن الککل دی اکسید کربن تولید شده است . پس دارای کربن می باشد و چون بخار آب بر پدید آمده است از این وجود تیدروژن درساختمان آن ثابت می شود مقدار این دو عنصر را می توان به طریق زیر محاسبه کرد

| | | |
|----------------|----------------------|------------------------------|
| C | CO_2 | |
| 12 g | 44 g | $x = 0.48 \text{ g}$ کربن |
| x | 1.76 g | |
| H | H_2O | |
| 2 g | 18 g | |
| x | 1.08 g | $x = 0.12 \text{ g}$ تیدروژن |

مجموع وزن کربن و تیدروژن برابر $0.68 = 0.48 + 0.12$ می شود که از ماده اولیه به کار رفته کمتر است. چون ماده دیگری از سوختن حاصل نشده است. باید قبول کرد که وزن اضافی مربوط به اکسیژن موجود در این ماده آلی است. پس می توان وزن اکسیژن را به صورت زیر محاسبه کرد :

$$0.92 - 0.68 = 0.24 \text{ g} \text{ اکسیژن}$$

نابراین در این ترکیب ، کربن ، تیدروژن و اکسیژن وجود دارد .

ب- تعیین جرم مولکولی و فرمول مولکولی الککل- در این مورد می توان مانند بنزن از چگالی به حالت بخار الککل نسبت به هوا استفاده کرد. مطابق این روش (یا روشهای معمول دیگر) ، جرم مولکولی الککل 46 گرم تعیین شده است. فرمول مولکولی الککل را به طریق زیر می توان محاسبه کرد :

دیدیم در 0.92 گرم الککل ، 0.48 گرم کربن وجود دارد. پس می توان نوشت :

| | | |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 0.92 g الککل | 0.48 g کربن | |
| 46 g | x | $x = 24 \text{ g}$ کربن |

بدین ترتیب در هر مولکول گرم این ماده آلی 24 گرم کربن وجود دارد که معادل $\frac{24}{12}$

اتم گرم کربن است. به همین ترتیب برای تیدروژن و اکسیژن نیز می توان نوشت :

الکل ۵/۹۲ g H

۴۶

x

اتم گرم هیدروژن $\frac{6}{1} = 6$ یا هیدروژن ۶ g $x = 6$

الکل ۵/۹۲ g

۵/۳۲ g O

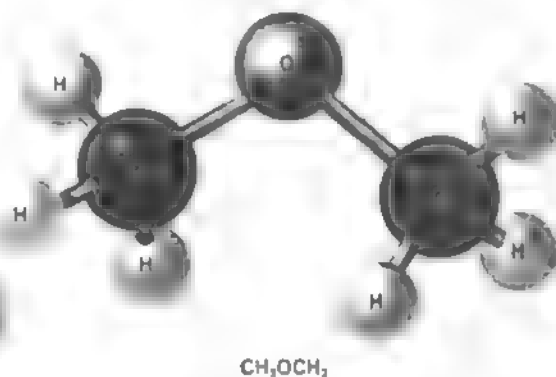
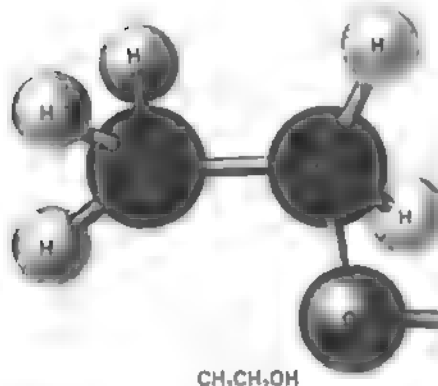
۴۶

x

اتم گرم اکسیژن $\frac{16}{1} = 16$ یا اکسیژن ۱۶ g $x = 16$

بنابراین در هر مولکول اتیل الکل، ۲ اتم کربن، ۶ اتم هیدروژن و یک اتم اکسیژن وجود دارد

و فرمول مولکولی آن C_2H_6O است.



پس تعیین فرمول ساختمانی الکل- باتوجه به چهارطرفیتی بودن کربن، یک ظرفیتی بودن هیدروژن و دوطرفیتی بودن اکسیژن، فرمول گسترده C_2H_6O را می‌توان به صورت‌های زیر نوشت:



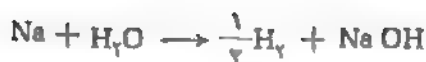
مقایسه فرمول‌های بالا نشان می‌دهد که در فرمول (۱)، هر شش اتم هیدروژن دارای موقعیتی مشابه و در نتیجه خواص یکسان می‌باشند ولی در فرمول (۲) یکی از اتم‌های هیدروژن که به اکسیژن متصل شده است، با سایر اتم‌های هیدروژن تفاوت دارد.

حال باتوجه به خواص الکل، بنییم، این خواص با کدامیک از دو فرمول بالا مطابقت دارد.

۱- واکنش الکل با سدیم - فلر سدیم به شدت با الکل در واکنش شرکت می‌کند و گاز

هیدروژن آزاد می‌نماید. در این عمل ماده‌ای به نام اتوکسید سدیم^۱ نیز تولید می‌شود. به‌خاطر دارید

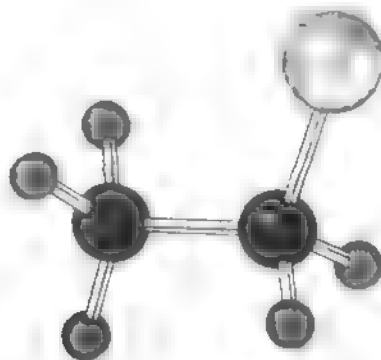
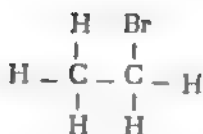
که واکنش سدیم با آب بسیار شدید است و در نتیجه آن گاز هیدروژن آزاد می‌شود.



هرگاه آزمایش اثر الکل بر سدیم را به صورت کمی انجام دهیم مشاهده می شود که به ازای یک مول الکل، نیم مول هیدروژن تولید خواهد شد. بنابراین می توان فرمول الکل را از بعضی لحاظ شبیه آب دانست، یعنی در الکل نیز بین هیدروژن و اکسیژن پیوندی وجود دارد. این نتیجه گیری با فرمول شماره (۲) مطابقت دارد و واکنش الکل با سدیم را می توان به صورت زیر نمایش داد :



۳- واکنش الکل با اسید برمیدریک - اگر الکل را با محلول غلیظ اسید برمیدریک حرارت دهیم، ترکیب فراری به فرمول $\text{C}_4\text{H}_8\text{-Br}$ تولید می شود که فرمول گسترده آن را فقط می توان به صورت زیر نوشت :



چون در این ماده، دو اتم کربن به هم پیوسته اند، پس باید در الکل نیز چنین موقعیتی وجود داشته باشد، یعنی یک بار دیگر فرمول (۲) تأیید می شود و واکنش اثر اسید برمیدریک بر الکل را می توان به صورت زیر نوشت :



۳- استفاده از برخی خواص فیزیکی - آزمایش نشان می دهد که نقطه های جوش و انجماد اتیل الکل و ماده دیگری که دارای همان فرمول مولکولی ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) می باشد به قرار زیر است :

| ماده دوم | ماده اول (اتیل الکل) | |
|----------|----------------------|----------------|
| -۲۵ | ۷۸/۵ | نقطه جوش °C |
| -۱۴۱/۵ | -۱۱۴ | نقطه انجماد °C |

بالا بودن نقطه جوش اتیل الکل می رساند که باید بین مولکولهای آن جاذبه زیادی وجود داشته باشد. ماده ای با فرمول شماره (۲) که در آن بین هیدروژن و اکسیژن پیوند وجود دارد، می تواند پیوند هیدروژنی ایجاد کند، یعنی جاذبه بین مولکولهای آن بیشتر نتیجه پیوند هیدروژنی

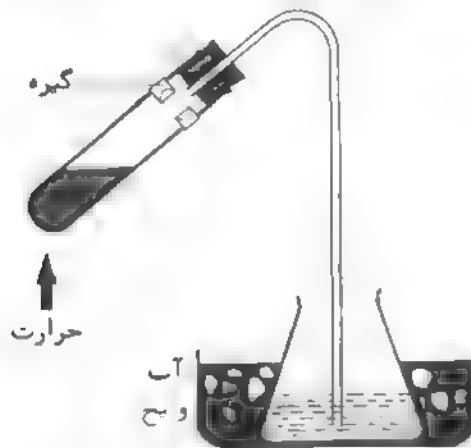
باشد. درحالی که ماده دیگر این توانایی را ندارد .

ازسوی دیگر اتیل الکل درآب حل می شود ولی حلالیت ماده دیگر درآب بسیار کم است .
حل شدن اتیل الکل را نیز می توان نتیجه تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکولهای الکل و آب دانست.
علامی دانیم که ماده دیگر مورد بحث $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ است که دیسیتیل اتر نامیده می شود.

آزمایش : اثر HBr بر الکل

ابزار و مواد مورد نیاز : چند لوله آزمایش، برمید پناسیم، اسید سولفوریک غلیظ ، الکل،
نیشترات نقره ، اسیدنیتریک ، محلول سود.

دستگاهی مطابق شکل سوار کنید و در ارلن مقداری آب بریزید.



درحدود 5°C الکل در لوله آزمایش بریزید و کم کم 5°C اسید سولفوریک غلیظ را به آن
بیفزایید و در هر نوبت با احتیاط درحدود 5°C / 10°C اسید بریزید . در صورتیکه لوله آزمایش گرم شود
آن را زیر شیر آب سرد، خنک کنید. توجه داشته باشید که اسید و الکل خوب باهم مخلوط شوند .
درحدود 6°C گرم برمید پناسیم در لوله آزمایش بریزید و فوراً در آن را بیندید. لوله آزمایش را به ملایمت
گرم کنید تا برهید اتیل تولید شده تقطیر شود و در زیر آب درون ارلن جمع آوری گردد .

توجه - قبل از خارج کردن لوله از درون ارلن ، شعله را خاموش نکنید چون ممکن است
آب به درون لوله مکیده شود و ایجاد خطر بنماید .

مایع بی رنگی که در زیر آب جمع آوری شده است، برمید اتیل است، آب روی آن را به آرامی
با کج کردن ظرف ، خالی کنید و قطرات باقیمانده آنرا نیز به کمک قطره چکان خارج سازید. چون
احتمالاً اندکی HBr در برمید اتیل حل شده است، درحدود 5°C / 10°C آب مقطر در ارلن بریزید و
برای چند دقیقه خوب هم بزنید تا برمید اتیل شسته شود . آب را دور بریزید و این عمل را برای
دو یا سه بار تکرار کنید .

حال برای مقایسه محصول عمل با مواد اولیه، آزمایشهای زیر را انجام دهید و به سؤالات

مربوط پاسخ گوئید .

الف- چند قطره از برمید اتیل را در محلول نیترات نقره بریزید. چه مشاهده می کنید ؟

آیا در برمید اتیل نیز مانند برمید پتاسیم ، یون برمید موجود است ؟

ب- چند قطره برمید اتیل را در محلول سود بریزید و مخلوط را به آرامی گرم کنید. به محلول

حاصل قطره قطره محلول رقیق اسید یتریک اضافه کنید تا سود اضافی موجود در محلول از بین برود.

به محلول حاصل نیترات نقره اضافه کنید. آیا رسوبی پدید می آید ؟

باتوجه به آزمایشهای بالا، به نظر شما پیوند بین برم و کربن در برمید اتیل، از نوع الکترووالانسی

است یا کووالانسی ؟

اثر اسید سولفوریک بر الکل : از اثر اسید سولفوریک بر الکل مطابق فرمول زیر اول

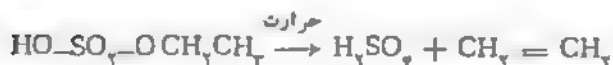
سولفات تییدروژن اتیل تولید می شود .



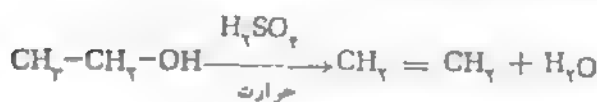
سولفات تییدروژن اتیل

که سولفات تییدروژن اتیل در اثر حرارت ، اسید سولفوریک از دست می دهد و به اتیلن تبدیل

می شود .



جمع واکنش های بالا را می توان به صورت زیر نوشت :



به یاد دارید که در مورد دادن بخار اتیل الکل از روی يك ماده آبگیر (مانند تکه های سنگ با)

اتیلن حاصل می شود . در این مورد نیز مانند واکنش بالا ، هر مولکول الکل ، يك مولکول آب

از دست می دهد و به اتیلن تبدیل می شود .

در واکنش های افزایشی دیدیم که اترکیب دو ماده مختلف ، يك ماده جدید به وجود می آید.

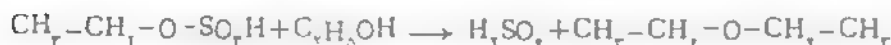
در واکنش هایی ، بطور واکنش بالا ، چنانکه ملاحظه می شود يك مولکول آب از يك مولکول الکل

حذف شده است و همین علت این گونه واکنش ها را واکنش های حذفی (Elimination Reactions)

می نامند .

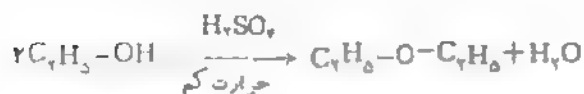
در دعا های پایینی تر سولفات تییدروژن اتیل با يك مولکول دیگر الکل در واکنش شرکت

می کند و يك مولکول اسید سولفوریک آزاد می کند .



ترکیب آلی حاصل دی اتیل اتر نامیده می شود .

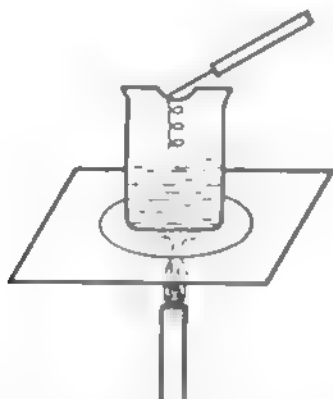
ارجمع واكنش اسيد سولفوريك با الكل و واكنش بالا . مى توان واكنش خلاصه شده روبرو به دست آورد .



چند كه ملاحظه مى شود . دئومولكول الكل بك مولكول آب از دست مى دهد و به ماده اى به نام اتر تبديل مى شود .

اكسيداسيون الكل

آزمایش ۱- ابرار و مواد مورد نیاز . بشر كوچك ، تورى فلزى دارى پسه سوز ، اتيل الكل ، نوار مسی .



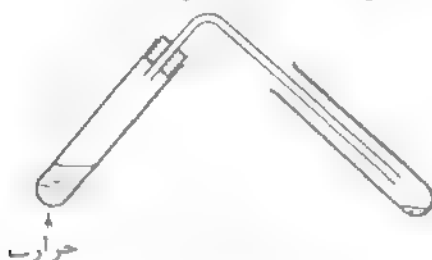
در حدود $25^{\circ}C$ الكل معمولی را در بشر مى ریزید . به بوى مخصوص آن توجه كنید . نوار مسی نمبر را با پیچیدن به دور يك مداد به صورت فنر در آورید . بشر را روی تورى گرم كنید تا الكل به جوش آید . نوار مسی را روی شعله گذاخته كنید و فوراً در دهانه بشر بگيرید تا با بخار الكل در تماس باشد و برای چند لحظه آنرا نگاه دارید . آیا تغییری در سطح فلز مشاهده مى شود ؟ نوار را خارج كنید و بشر را با احتیاط بدوید . بوى غیر عادى كه به مشام مى رسد مربوط به يك ماده آلى به نام اسئالدئید است واكنش انجام یافته را مى توان به صورت زیر نوشت :



برحی اكسيد كننده هاى دیگر مانند محلولوى كرومات پئاسیم و اسيد سولفوريك رقیق یا برمگنات پئاسیم و اسيد سولفوريك رقیق نیز مى توانند الكل را اكسيد كنند .

۱- اگر سیم پئالانین در اختیار باشد ، واكنش اكسيداسيون الكل به كمك آن سریعتر انجامى گیرد .

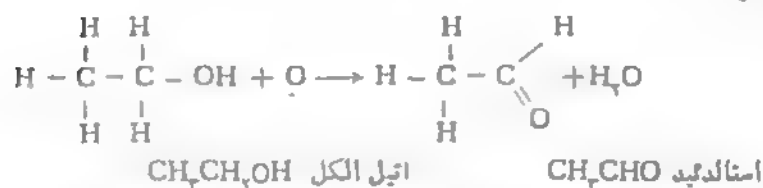
آزمایش ۳- ابرار و مواد مورد نیاز: لوله آزمایش، دستگاهی مطابق شکل، اسید سولفوریک رقیق، دی کرومات پتاسیم، معرف شیف^۱، کاغذ تورنسل.



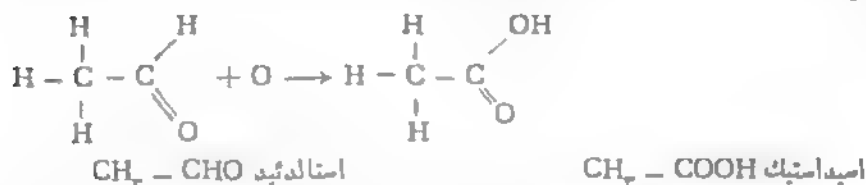
الف- حدود ۱CC الکل معمولی در لوله آزمایش بریزید و تقریباً هم حجم آن محلول دی کرومات پتاسیم و چند قطره اسید سولفوریک رقیق به آن اضافه کنید، مخلوط را اندکی حرارت دهید و به بوی ماده حاصل توجه کنید. چه تغییری در درون لوله ایجاد می شود؟

ب- حدود ۵CC اسید سولفوریک رقیق در لوله آزمایش بریزید و اندکی دی کرومات پتاسیم (حدود يك گرم) را در آن حل کنید. حدود ۵/۵CC الکل به آن بیفزایید و دهانه لوله را با چوب پنبه ای که از سوراخ آن مطابق شکل، يك لوله خمیده عبور کرده است، ببندید.

مخلوط را به ملایمت حرارت دهید تا به جوش آید. ملاحظه کنید که لوله خمیده در يك لوله آزمایش، در حدود ۵/۵ سانتی متر مکعب آزمایشی را که تقطیر می شود، جمع آوری کرده و به بوی آن توجه کنید در این عمل اکسیژن مربوط به ماده اکسید کننده (دی کرومات پتاسیم)، الکل را به الدیید اکسید می نماید.



چنانچه استالدهید تشکیل شده را تقطیر نکنیم، به طوریکه این ماده برای مدتی طولانی تر در تماس با اکسید کننده باقی بماند، خود نیز اکسید شده و به ترکیب آلی دیگری موسوم به اسید استیک تبدیل می شود.



۱- معرف شیف Schiff Reagent محلول يك ماده ارغوانی به نام فوشین است، که به وسیله کاز SO_4 بی رنگ شده است.

برای شناسایی محصولات عمل در واکنش اکسیداسیون الکل ، می توان از معرفهای مناسب استفاده کرد. مثلاً استالدئید کاعذ آغتنه به معرف شیف راقمر می کند. وجود اسیداسنیک را نیز در مایع نقطور شده می توان به کمک کاسد نورسل تشخیص داد. استالدئید به دست آمده را برای آزمایشهای بعدی درظرفی نگه دارید.

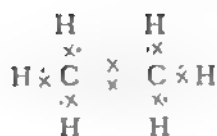
موازنه واکنش اکسیداسیون الکل به وسیله دی کرومات پتاسیم :

از سال پیش به یاد دارید که برای موازنه واکنشهای اکسیداسیون و احیا می توان از نمبر عدد اکسیداسیون عنصرهای اکسید شده و احیا شده استفاده کرد .

در ترکیبات کربن باید توجه داشت که همیشه کربن چهار ظرفیتی است ولی عدد اکسیداسیون آن در ترکیبهای مختلف متفاوت است. می دانید که طبق قرارداد ، عدد اکسیداسیون يك عنصر در يك ترکیب، بار الکتریکی مثبت یا منفی است که می توان برای آن عنصر درظرف گرفته. به عنوان مثال، عدد اکسیداسیون کربن در متان (CH_4) برابر (-۴) و عدد اکسیداسیون ئیدروژن در آن (+۱) است .

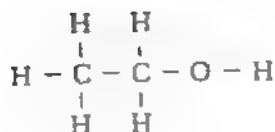
همچنین بر طبق این قرارداد ، هرگاه دو اتم شرکت کننده در پیوند یکسان باشند ، به علت عدم وجود تفاوت میان الکتروننگاتیوی آنها ، هیچکدام مثبت یا منفی به شمار نمی رود و عدد اکسیداسیون آنها نسبت به یکدیگر صفر درظرف گرفته می شود .

مثال : عدد اکسیداسیون کربن در اتان به صورت زیر محاسبه می شود :



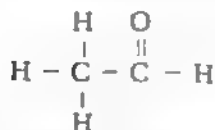
هر يك از اتمهای کربن سه الکترون با سه اتم ئیدروژن و يك الکترون با کربن دیگر به اشتراك گذاشته است که چون الکتروننگاتیوی کربن از ئیدروژن بیشتر است ، عدد اکسیداسیون هر يك از اتمهای کربن برابر (-۳) می شود. ملاحظه می شود که الکترونهای مشترك بین دو اتم کربن در محاسبه عدد اکسیداسیون منظور نشده است .

عدد اکسیداسیون کربنی که دارای عامل الکلی است، به طریق زیر محاسبه می شود .



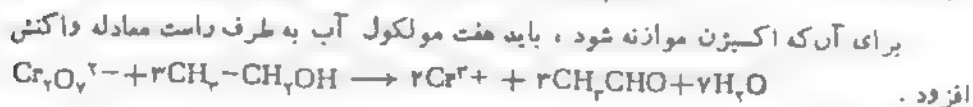
اتم کربن مطابق فرمول ساختمانی صفحه قبل، دو الکترون با دو اتم ئیدروژن، يك الکترون با يك اتم اكسیژن و يك الکترون با اتم کربن دیگر به اشتراك گذاشته است. در نتیجه در پیوند بایئیدروژنها دارای ۲ بار منفی و در پیوند با اكسیژن دارای يك بار مثبت شده است. با این ترتیب عدد اكسیداسیون آن به (۱-) می رسد.

عدد اكسیداسیون کربن در استالئید نیز به صورت زیر محاسبه می شود. در این ترکیب،

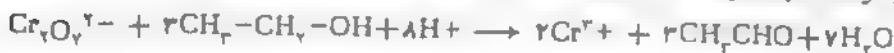


اتم کربن، دو الکترون با اكسیژن، يك الکترون با ئیدروژن و يك الکترون با اتم دیگر کربن به اشتراك گذاشته و روی هم رفته دارای يك بار مثبت است و عدد اكسیداسیون آن برابر (۱+) می شود. با مقایسه عددهای اكسیداسیون کربن در الکل و استالئید به این نتیجه می رسیم که اتم این عنصر از (۱-) در الکل به (۱+) در استالئید اكسید شده و تغییر عدد اكسیداسیون در این مورد ۲ می باشد. عدد اكسیداسیون کروم در دی کرومات پتاسیم برابر (۱۶+) و در یون کروم (III)، برابر (۳+) است.

چون در واکنش های اكسیداسیون و احیاء کاهش عدد اكسیداسیون عنصر احیا شده برابر افزایش عدد اكسیداسیون عنصر اكسید شده می باشد، از این رو در مقابل هر ۲ اتم کروم احیا شده، سه اتم کربن، اكسید می شود. در نتیجه اتمهای عنصرهای اكسید شده و احیا شده به صورت زیر



از آنجا که واکنش در محیط اسیدی صورت گرفته است، برای موازنه تعداد بارهای الکتریکی و برابر کردن اتمهای ئیدروژن، ۸ یون H^+ به سمت چپ معادله می افزاییم.



توجه. چون واکنش فوق با دی کرومات پتاسیم و در محاورت اسید سولفوریک انجام شده

است، می توان معادله کلی واکنش را به صورت زیر نوشت:



تهرین ۱- در آزمایش ۲ دیدیم که از اكسیداسیون اتیل الکل، ممکن است اسیداسفیک نیز تولید شود. معادله واکنش را نوشته و با استفاده از تغییر عدد اكسیداسیون، آن را موازنه کنید.

تهرین ۲- برای اكسید کردن اتیل الکل می توان از محلول پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک نیز استفاده کرد. فرمول معادله آن را نوشته و موازنه نمایید.

سوختن الکل

اتیل الکل مانند سایر مواد آلی می‌سوزد و از سوختن کامل آن دی‌اکسید کربن و آب تولید می‌شود. از آنجا که سوختن اتیل الکل معمولاً به‌طور کامل صورت می‌گیرد و همراه با تولید دوده نیست. می‌توان از آن به عنوان ماده سوختنی در چراغهای الکلی استفاده کرد. واکنش سوختن کامل اتیل الکل به‌صورت زیر است :



روشهای صنعتی تهیه اتیل الکل :

الف- تخمیر (Fermentation) : روش تخمیر قدیمی‌ترین راه تهیه الکل است که تاکنون برای تهیه قسمت اعظم الکل مصرفی جهان به‌کار می‌رود. در این عمل گلوکز به کمک مخمر آبجو^۲ به الکل و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌گردد.

می‌دانید که در بدن ما، از اکسیداسیون مواد قندی به کمک اکسیژن هوا، دی‌اکسید کربن و آب پدید می‌آید. در صورتیکه مخمر آبجو که یک موجود بی‌هوازی است، همان‌طوری که گفته شد، مواد قندی را به دی‌اکسید کربن و الکل تبدیل می‌کند.



در صنعت تخمیر، اغلب از نشاسته استفاده می‌کنند. نشاسته ابتدا بر اثر ئیدرولیز به گلوکز تبدیل می‌گردد. ماده اولیه مورد استفاده برای تخمیر در نقاط مختلف، متفاوت است. برای مثال در آمریکا از جو و درت، در اروپا ارسیب‌دمینی و انگور، در شرق آسیا اربرنج و در ایران از کشمش و انگور و خرما استفاده می‌شود. در سالهای اخیر از ملاس^۳ چغندر یا ملاس بیشکر نیز برای تهیه الکل استفاده شده است. در عمل تخمیر هرگاه محلول قندی خیلی غلیظ باشد، تخمیر در آن صورت نمی‌گیرد به همین دلیل برای آن که مرباها فاسد نشوند محلول بسیار غلیظ قند را در آن به‌کار می‌برند. اتیل الکل در تجارت به صورت‌های زیر به‌فروش می‌رسد :

الکل مطلق و الکل خالص: مقدار آب در الکل مطلق بسیار کم و از ۵/۵ درصد تجاوز نمی‌کند. این الکل مورد استعمال چندانی ندارد.

۱- گرمای سوختن اتیل الکل در حدود ۳۲۷ کلوکالری برمول است.

۲- مخمر آبجو Brewery yeast یا Levure de biere

۳- Molass

الکل طبی معروف به الکل خالص که مصرف بیشتری دارد عملاً دارای ۹۵/۶ درصد وزنی اتانول است. این الکل در بازار به نام الکل ۹۶ درجه^۱ به فروش می‌رسد. در آزمایشگاه نیز از این نوع الکل استفاده می‌شود. الکل مطلق و الکل خالص مشمول عوارض مالیاتی سنگین می‌باشد.

الکل‌های صنعتی: به طور کلی دو نوع الکل صنعتی به فروش می‌رسد. نوع اول بی‌رنگه است و با افزودن مقداری در حدود ۵ درصد متیل‌الکل که بی‌ارسمی است، به اتیل‌الکل، آن را به صورت غیرقابل آشامیدن دمی‌آورند.

نوع دوم الکل صنعتی که معمولاً قرمز رنگه است، علاوه بر متیل‌الکل، دارای پیریدین^۲ (ماده سمی و بدبو) و همچنین یک ماده رنگین مانند بنفش متیل^۳ است. از چنین الکی که غیرقابل آشامیدن بوده و به آسانی از سایر الکلها تشخیص داده می‌شود به عنوان سوخت در چراغ الکی استفاده می‌شود.

به طور کلی نوشابه‌های الکی از تخمیر میوه‌ها یا مواد نشاسته‌ای به دست می‌آیند. این نوشابه‌ها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

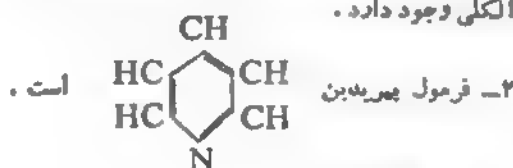
الف- نوشابهایی که مستقیماً از تخمیر به دست می‌آیند، در این نوشابه معمولاً میزان الکل از ۱۵ درصد تجاوز نمی‌کند. زیرا هرگاه درصد الکل از این مقدار تجاوز کند، مخمر به وسیله الکی که خود تولید کرده است مسموم شده و از بین می‌رود. معروفترین نوشابه‌های این دسته انواع آبجوها و شرابها می‌باشند. درجه الکی آبجو در حدود ۶ درصد و برخی انواع شراب که به آنها الکل افزوده شده است، به ۲۰ درصد می‌رسد.

ب- نوشابهایی که پس از تخمیر، تقطیر می‌شوند. درصد الکل در این نوشابه‌ها گاهی از ۵۰ درصد نیز تجاوز می‌کند. معروفترین این نوشابه‌ها عرق‌ها می‌باشند.

اثرات فیزیولوژیکی اتانول (الکل)

پس از گذشت ۲ دقیقه از مصرف مشروب الکی، اتانول بدون تغییر شروع به جذب شدن کرده

۱- منظور از درجه الکی، حجم الکل خالص بر حسب سانتیمتر مکعب است که در ۱۰۰ cc محلول الکی وجود دارد.



۳- Methyl Violet

وار دیواره معده و روده گذشته وارد خون می شود. در حقیقت جذب آن از دهان شروع می شود. سرعت جذب الکل در روده باریک بیشتر است. خون الکل را به مغز، کبد، ماهیچه ها و کلیه بافت های بدن می رساند. جذب الکل و اکسید شدن آن در بافت های بدن همراه با آزاد شدن گرما است. خون گرمای آزاد شده را با خود به پوست بدن می رساند. احساسی که رگ های پوست را تنگ و گشاد می کنند از الکل آسیب می بینند و در نتیجه گشاد شدن رگ های پوست، خون بیشتری در آن جریان می یابد و همین امر باعث قرمز شدن رنگ پوست می شود.

الکل عشاء مخاطی معده و روده را تحریک کرده و صلابت معمولی آنها را محتل می سازد. در نتیجه طولانی میان نوشیدن مشروب، الکل احساس گرسنگی را از بین می برد و مایع آن می شود که شخص غذای طبیعی و کافی بخورد. در نتیجه بدن به چهار از غذای ذخیره شده در کبد استفاده می کند. بهروررمن، دیگر گوبهای خاصی در کبد روی داده و همین جایگزین شدن چربی بدای مواد غذایی، باعث آن متورم می شود. تقریباً ۷۵ درصد معادان دچار چنین عوارض کبدی می شوند. آسیب مهمتری که از الکل به کبد می رسد، سخت شدن بافت های آن است. بافت های کبدی در ابتدا تغییر شکل داده متورم می شوند و در پایان سخت می گردند.

الکل به معده سر آسیب می رساند اثر تحریکی الکل باعث افزایش ترشحات اسیدی معده شده و پس خود باعث، مخاطی آسیب می رسد و گاهی به پیدایش رحم معده منجر می گردد. به طور کلی سوء معده حاصل از عید الکل، کار دستگاه های دیگر بدن را محتل کرده و باعث پیدایش بیماریها و عوارض دیگری می شود.

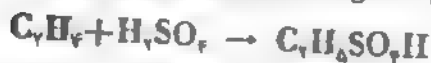
اثر در رفتار: بهرین تر یک، تغییراتی است که در دستگاه عصبی به وجود می آورد. نوشیدن مشروبات الکلی، سرعت و دقت و قدرت تشخیص است. همچنین خودداری او را که می کند. معمولاً مدتی را که لازم است شخص در امر محرکی پاسخ بدهد، درمان واکش می یابد به خوبی می داند که غالباً برای جلوگیری از پیدایش، سرعت عمل لازم است اگر رنده ی مشروب نکند نوشیده شد، رن و کش در و طولانی می شود تا ترین بیش از آن که پای خود را روی سبزه بکشد. شش همچون به خود خود هد رفت و ممکن است حوادث را گواره در آید به همی دال در زندگی افرادی که مشروب و شیده به بهشت خود گیری و یکی دیگر اثرات یک، محتل کردن بدن کنترل رفتار بدن در بخش دافعی مغز است در نتیجه شخصی که تحت تأثیر الکل قرار دارد، ممکن است چهره های نگردد و کارهایی که در در حالت هیجانی نمی گفت و انجام نمی داد.

اثرش بر بدن در خون، الکل به رگ های شاه را در دست و عدم تعادل پیش می برد هرگاه میزان الکل، بازهم افزایش پیدا کند، شخص تمام کنترل خود را از دست می دهد و

سر انجام او به بیهوشی کامل و گاهی مرگ می‌رسد^۱.

ب - آب دادن به اتیلن :

گاز اتیلن که به مقدار زیاد در صنعت نفت به‌وسیله اسید سولفوریک غلیظ و به کمک اندکی گرما جذب می‌شود. در این واکنش‌ها سولفات اتیلن تولید می‌آید.



سولفات اتیلن ($C_2H_5OSO_3H$ یا $C_2H_5SO_3H$) حاصل را با آب رقیق می‌کنند و حرارت می‌دهند تا اتیلن آزاد شود. در این واکنش الکل تشکیل می‌گردد.



محلول الکلی به دست آمده را از راه تقطیر غلیظ می‌نمایند.

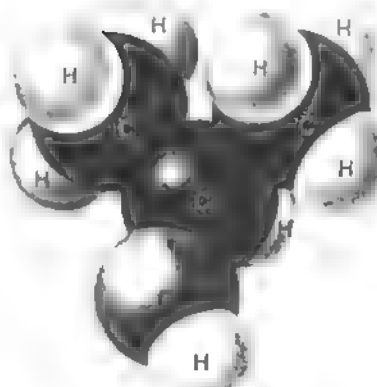
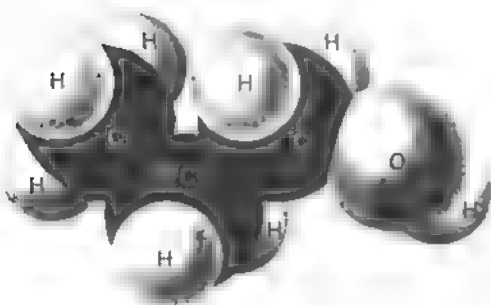
۲- هومولوگ‌های اتیل الکل :

می‌توان فرض کرد که اتیل الکل از جانشین شدن یک اتم اتیلن با هوموگن یک گروه OH که آرا گروه اتیلن می‌نامیم. به دست می‌آید. ($C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH$). همچنین می‌توان گفت که متیل الکل از جانشین کردن یک اتم اتیلن با هوموگن یک گروه اتیلن به دست می‌آید ($CH_4 \rightarrow CH_3OH$). بدین ترتیب فرمول کلی الکل‌های سیر شده را می‌توان از جانشین کردن یک اتم اتیلن با هوموگن یک گروه اتیلن به دست آورد ($C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1}OH$). گاهی نیز این فرمول را به صورت $R-OH$ نشان می‌دهند.

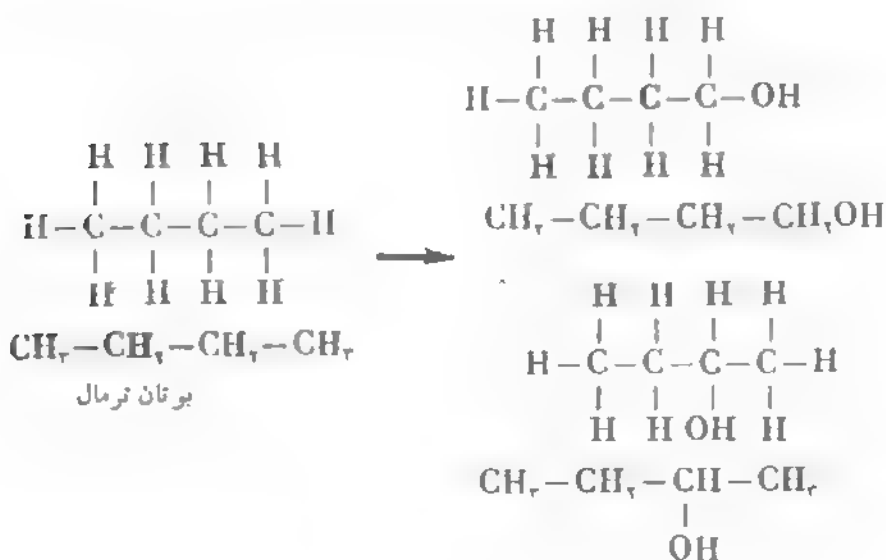
هومولوگ بعد از اتیل الکل را که یک CH_2 بیش از آن دارد. پروپیل الکل C_3H_7OH می‌نامند. مطابق شکل صفحه بعد، برای این ترکیب دو ایزومر الکلی پیش‌بینی می‌شود که هر دو شناخته شده‌اند.

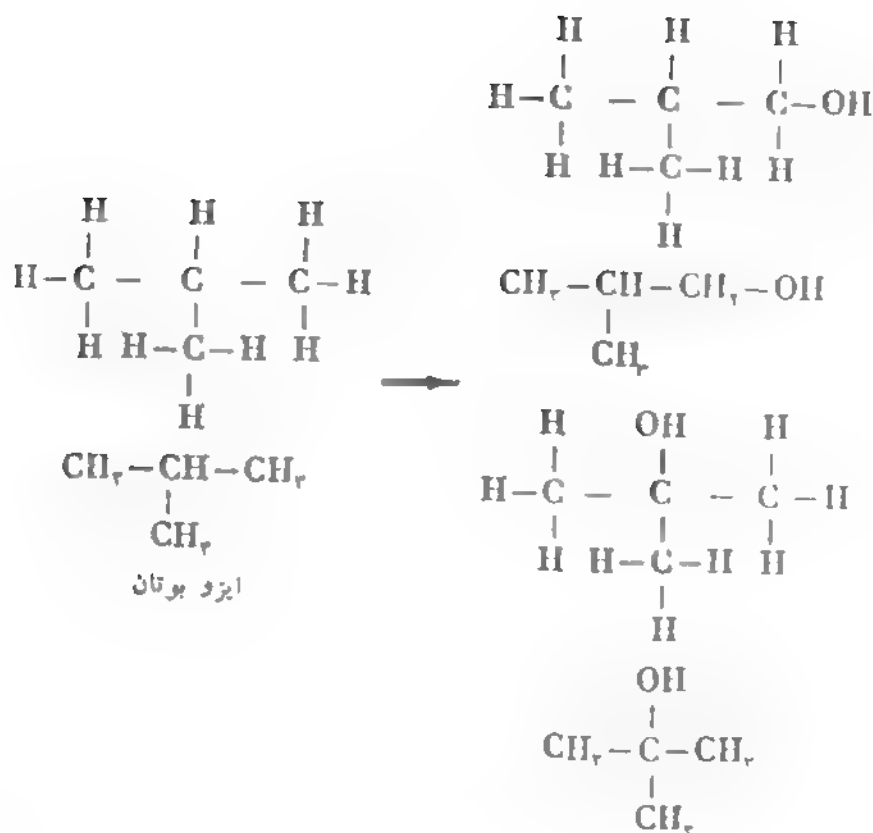
یکی از این دو ایزومر، پروپیل الکل یا ۱- پروپانل نام دارد. در ۱- پروپانل، عامل الکلی OH به اتم کربن نوع اول متصل است (مظور از کربن نوع اول، اتم کربنی است که فقط با یک اتم کربن دیگر در ارتباط باشد). ایزومر دیگر ایزوپروپیل الکل یا ۲- پروپانل خوانده می‌شود. در ۲- پروپانل عامل الکلی OH به یک اتم کربن نوع دوم متصل است (کربن نوع دوم، اتم کربنی است که با دو اتم کربن دیگر در ارتباط باشد).

۱ - قرآن کریم نیز با توجه به مضرات مشروبات الکلی نوشیدن آنها را منع کرده است آیه ۲۱۹ سوره بقره و آیات ۹۰ و ۹۱ سوره مائده.

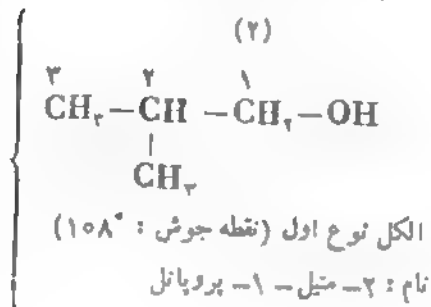
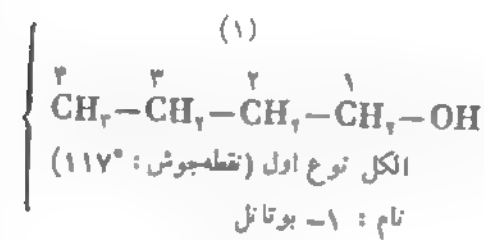


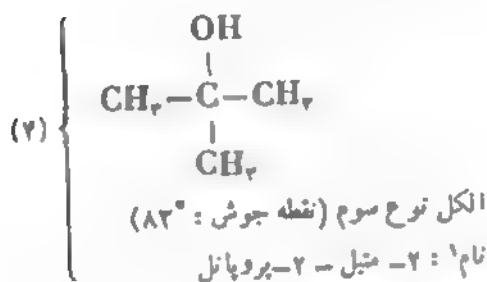
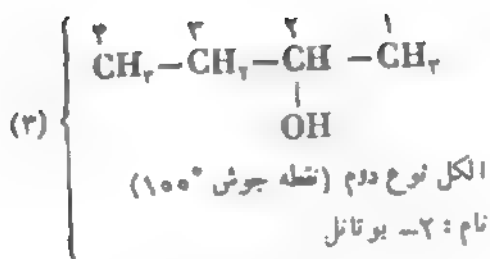
میتیل پروپان مشتق می شوند





با توجه به نم کربنی که با عامل الکلی در ارتباط است، چهار ایزومر فوق به شرح زیر معرفی می‌شوند.





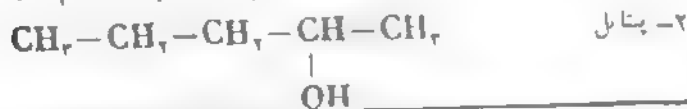
همان طوری که دیده می شود، ایزومرهای (۱) و (۲) را الکل نوع اول می گویند زیرا در آنها عامل الکلی (OH) به کربن نوع اول متصل است. ایزومر (۳) يك الکل نوع دوم است زیرا عامل الکلی در آن به يك اتم کربن نوع دوم متصل می باشد. بالاخره ایزومر (۴) يك الکل نوع سوم به شمار می رود زیرا عامل الکلی آن به يك اتم کربن نوع سوم پیوند یافته است.

نام گذاری الکها :

برای نام گذاری الکل های ساده ابتدا نام سبب (گروه الکل) را می آورند و سپس کلمه الکل را به آن می افزایند مانند متیل الکل (CH_3OH) و پروپیل الکل:



در روش ایوپات، برای الکل هایی که دارای شاخه فرعی نیستند، ابتدا شماره اتم کربنی را که دارای عامل الکلی است ذکر می کنند و سپس نام تیدرو کربنی را که همان تعداد کربن دارد می آورند و آن را به (ال) ختم می کنند. مانند ۴:



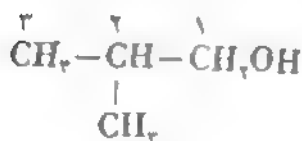
۱- این الکل در تجارت ترسیو بوتیل الکل (Tertiary butyl alcohol) نامیده می شود

۲- کربن نوع سوم کربنی است که یا سه اتم کربن دیگر در ارتباط باشد.

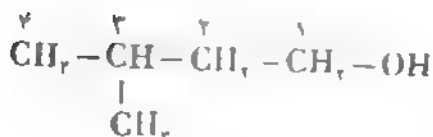
۳ در روش ایوپات شماره را قبل از پسوند نیز می نویسند. مثلاً این دو ماده را پروپا

۱- ال و پنتان ۲- ال می گویند.

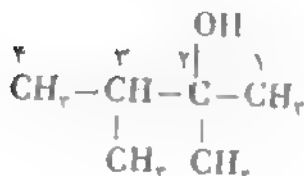
در صورتی که شاخه فرعی وجود داشته باشد، ابتدا موقعیت و نام شاخه فرعی را ذکر می‌کنند و سپس مانند فوق الکل را نام گذاری می‌کنند، مانند:



۲- متیل - ۱- پروپانل



۳- متیل - ۱- بوتانل



۳-۲- دی‌متیل - ۲- بوتانل

شناسایی انواع الکل‌ها :

بدینیم که الکل‌ها را از نظر محل قرار گرفتن عامل الکلی (OH) به سه دسته تقسیم می‌کنند. الکل‌هایی که در آنها عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع اول متصل باشد، الکل نوع اول خوانده می‌شوند. در الکل‌های نوع دوم، عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع دوم متصل است و بالاخره الکل‌هایی را که در آنها عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع سوم متصل است، الکل نوع سوم می‌نامند. (در مورد مثال CH_3OH ، با وجود آن که فقط یک اتم کربن در این الکل وجود دارد، به علت تشابه خواص با الکل‌های نوع اول، آنرا جزو الکل‌های نوع اول به حساب می‌آورند).

برای تشخیص این سه نوع الکل از یکدیگر، می‌توان از آزمایش زیر که به آزمایش لوکاس (Lucas) معروف است، استفاده کرد.

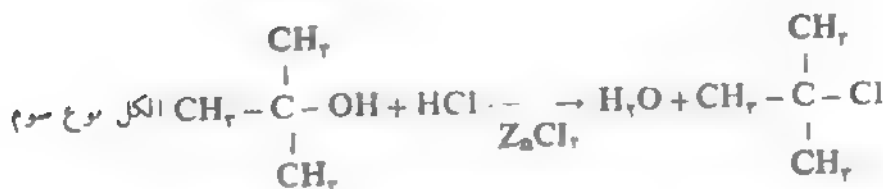
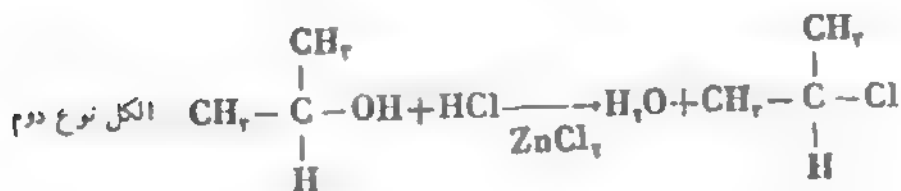
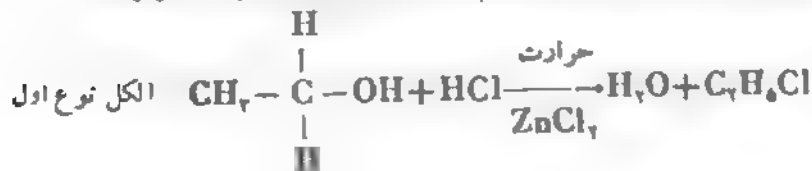
آزمایش لوکاس :

ایزار و مواد مورد نیاز: لوله‌های آزمایش، الکل نوع اول (مانند متانل)، الکل نوع دوم (مانند ۲- پروپانل)، الکل نوع سوم (مانند ۲- متیل - ۲- پروپانل)، معرف لوکاس (محلول کلرید روی بدون آب در اسید کلریدریک غلیظ).

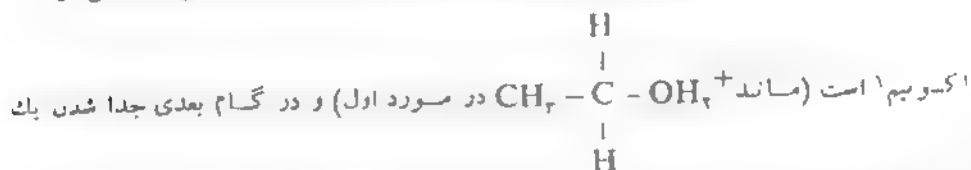
$5/5^\circ\text{C}$ از هریک از الکل‌های نوع اول، دوم و سوم راجدا گاه در سه لوله آزمایش بریزید، و به هریک 2°C معرف لوکاس اضافه کنید و برای ۵ دقیقه هم بربید. در این آزمایش خواهید دید که الکل‌های نوع اول، دوم و سوم با سرعت‌های متفاوت تحت تأثیر این معرف قرار می‌گیرند.

لوله ای که محتوی الکل نوع سوم است، بلافاصله کلد می‌شود، لوله محتوی الکل نوع دوم پس از چند دقیقه (در حدود ۵ دقیقه) کلد می‌شود و لوله محتوی الکل نوع اول در دمای معمولی حتی پس از نیم ساعت نیز کلد نمی‌شود (در اثر گرم کردن کلد می‌شود).

توجیه واکنش‌ها در آزمایش لوکاس: در این آزمایش، اسید کلریدریک مانند اسید برمیدریک بر الکل اثر می‌کند و کلرید الکیل همراه با آب تولید می‌نماید. چون کلرید الکیل پدید آمده در آب نامحلول است، محلولی که در ابتدا بی‌رنگ و شفاف بود، پس از تشکیل کلرید الکیل، شیری رنگ می‌شود. واکنش‌های انجام یافته را می‌توان به صورت زیر نوشت:



به یاد دارید که نوع مواد شرکت کننده در واکنش بر سرعت آن اثر دارد. در این مورد نیز، نخستین گام در واکنش، افزوده شدن یون H^+ به اکسیژن عامل الکلی و تشکیل یون



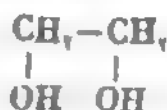
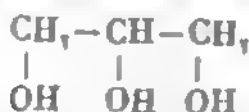
مولکول آب و جانشین شدن يك اتم کربن به جای آن صورت می‌گیرد. تشکیل یون اکسونیم در الکل نوع سوم با سرعت زیاد و در الکل نوع دوم با سرعت کمتر انجام می‌گیرد. در الکل نوع اول، سرعت واکنش به قدری کم است که آنها را گرم کردن که منجر به زیاد شدن سرعت واکنش می‌شود، یون اکسونیم و به دنبال آن کلرید الکیل تشکیل می‌شود.

۱ - بعضی از ترکیبات آلی که دارای اکسیژن هستند می‌توانند مانند سدره عمل کرده و پروتون قبول نمایند و در این حالت یون اکسونیم نامیده میشوند مانند اتیل الکل و دی‌اتیل اتر.

می‌توان علت افزایش سرعت تشکیل شدن یون اکسونیم را در الکل نوع سوم، به خاصیت الکترون دهنده‌گی گروه‌های متیل مربوط دانست. هرگاه روی اتم کربنی که دارای عامل الکلی است، سه گروه متیل که الکترون را از خود دور می‌کنند، قرار بگیرد، این اتم نیز به یونیت خود بیشتر می‌تواند الکترون را در اختیار اکسیژن قرار دهد. پیدایش خواص منفی‌تر در اکسیژن، آمادگی بیشتر آن را برای پذیرش یون H^+ فراهم می‌نماید.

الکل‌هایی که چند عامل الکلی دارند:

الکل‌هایی را که دارای دو عامل الکلی (OH) هستند، به طور کلی گلیکول (Glycol) می‌گویند. قلاً با گلیکول معمولی که به عنوان ضدیخ^۱ در رادیاتور اتومبیل مصرف می‌شود، آشنا شده‌اید. از جمله الکل‌هایی که سه عامل الکلی دارند، گلیسرین را نام می‌بریم. گلیسرین در ساختمان اغلب روغن‌ها و چربی‌ها شرکت دارد. در آینده آشنایی بیشتری با این الکل خواهید داشت.

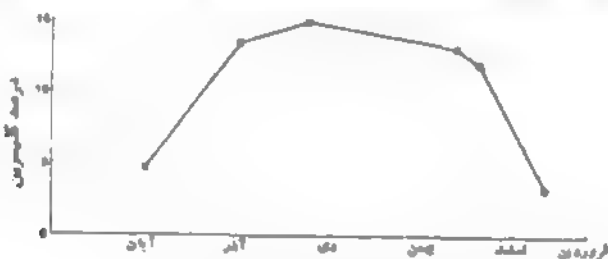


گلیسرین یا ۱، ۲، ۳ - پروپان تری‌آل گلیکول معمولی یا ۱، ۲ - اتان دی‌آل

۲- فنل معمولی C_6H_5OH :

فنل معمولی ماده‌ای است جامد و متبلور. خالص آن بی‌رنگ اسلولی هرگاه برای مدتی در برابر اکسیژن و نور قرار بگیرد رنگی می‌شود (اغلب به رنگ سفید صورتی درمی‌آید)، با حدودی در آب سرد حل می‌شود ولی در برخی حلالهای آلی مانند اتانل و اتر بهتر حل می‌شود. سمی و ضد عفونی‌کننده است. تماس فنل جامد یا محلول آن با پوست بدن سوزش‌های شدید

۱- تحقیق نشان داده است که در رستخانه‌ها برخی از حشرات برای آن که هایمت دروسی بدن آنها بیخ نزنند، مقداری گلیسرین تولید کرده و در هایمت دروسی بدن خود وارد می‌کنند. نمودار زیر مقدار گلیسرین موجود در بدن نوزی موربانه را در ماههای مختلف سال نشان می‌دهد



۲- در ۴۳ درجه ذوب می‌شود و در ۱۸۲ درجه می‌جوشد

و در دآوری ایجاد می کند.

بررسی خواص و ساختمان فنل :

آزمایش: ایزار و مواد مورد نیاز: چند لوله آزمایش، فنل معمولی، محلول کلرید آهن (III)، محلول سود پك تکه سفال یا چینی شکسته.

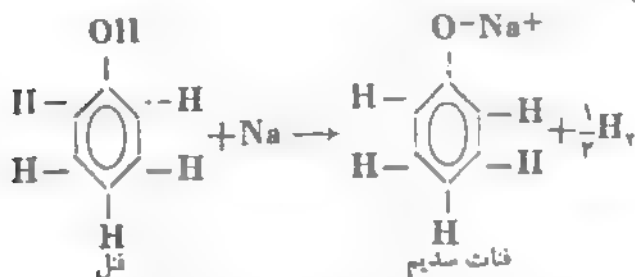
۱- چند دانه بلور فنل را در اندکی آب که در لوله آزمایش وجود دارد حل کنید. چند قطره محلول کلرید آهن (III) یا افزایید. به رنگ حاصل که بنفش پررنگ است توجه کنید. آزمایش را با اتانول تکرار کنید و نتیجه را مقایسه نمایید.

۲- 5°C محلول نیدرو کسید سدیم در لوله آزمایش بریزید و تا پك پنجم حجم آن بلورهای فنل یا افزایید حلالیت ماده حاصل را با حلالیت فنل در آب خالص مقایسه کنید. هرگاه به محلول فنل در سود کمی اسید اضافه کنید، فنل مجدداً به صورت رسوب آزاد می شود.

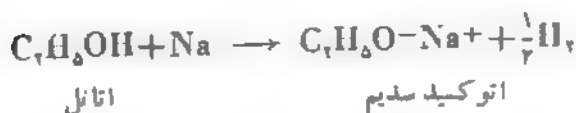
۳- چند دانه بلور فنل را که بر روی پك تکه سفال قرار داده اید، به کمک شعله بسوزانید. به شعله و دود حاصل که مشخص کننده ترکیبات آروماتیک است توجه کنید.

چنانچه یکی از نیدروژن های حلقه بنزن را به وسیله گروه (OH) که آن را گروه نیدروکسیل می نامیم، جانشین سازیم، فنل معمولی که معروف ترین فنل هاست به دست می آید. چون فنل ها و الکل ها، هر دو دارای گروه نیدروکسیل هستند، انتظار می رود که خواص معمولی مربوط به عامل (OH) در هر دو دسته ترکیب دیده شود و لسی همان طور که آزمایش ها در مورد $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ و $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ شان می دهد، این دو دسته از ترکیبات در بعضی خواص شبیه یکدیگر عمل می کنند و در بسیاری موارد نیز با یکدیگر تفاوت دارند. به عنوان نمونه در زیر بعضی از خواص اتانل را با فنل معمولی مقایسه می کنیم:

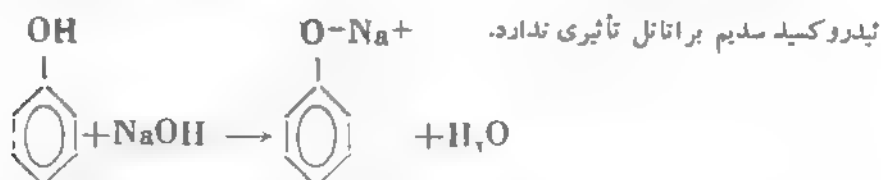
۱- اثر سدیم : محلول انری فنل تحت تأثیر سدیم قرار می گیرد. در این عمل نیدروژن و هات سدیم تشکیل می گردد.



اتانل نیز در همین شرایط با سدیم عمل می کند و نیدروژن همراه با اتو کسید سدیم (ایتلات سدیم) پدید می آید.



۲- اثر NaOH - فل در اثر یدروکسید سدیم به فئات سدیم تبدیل می شود ولی



۳- اثر HBr : چنان که قبلاً دیده شد، برمید یدروژن اتانل را به برمید اتیل تبدیل می کند



۴- اثر FeCl_3 : محلول خنثی کلرید آهن (III) با محلول فل در آب به رنگ بنفش پر رنگ درمی آید. کلرید آهن با اتانل ونگی پدید نمی آورد.

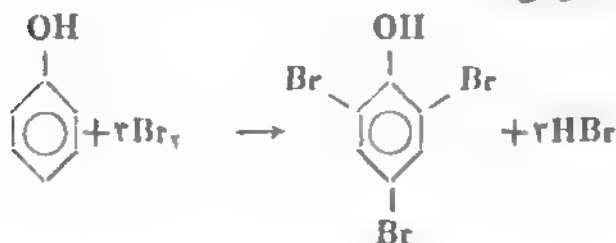
با توجه به آزمایشهای فوق و آزمایشهای دیگر، می توان گفت که به طور کلی، قدرت اسیدی فل بیش از قدرت اسیدی اتانل است. بالاتر بودن قدرت اسیدی فل را نسبت به اتانل می توان به اثر حلقه بنزی نسبت داد. زیرا حلقه بنزی در این مورد خاصیت الکترون گیرنده دارد و الکترون های اکسیژن عامل (OH) را به سمت خود می کشد. در نتیجه اکسیژن که مقداری از تراکم الکترونی خود را به حلقه بنزی داده است، در صدد است که الکترونهای پیوند $\text{O}-\text{H}$ را به سمت خود جذب کند. با این پیوند $\text{O}-\text{H}$ در فل بیشتر از پیوند $\text{O}-\text{H}$ در الکل قطبی خواهد بود. با این ترتیب فل هنگام حل شدن در آب آسان تر یونیزه می شود و اسیدیته بیشتری نشان می دهد.

حلقه بنزی در فل بر مانند خود نرن تحت تأثیر معرف های الکتروفل قرار می گیرد. منها در مورد فل، عامل OH باعث افزایش فعالیت حلقه بنزی می شود. بدین جهت موادی که بنزن را تحت تأثیر قرار می دهند، خیلی آسان تر با فل عمل می کنند.

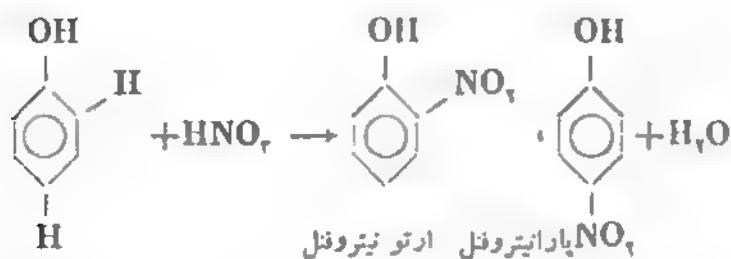
به یاد دارید که گروه موجود بر روی حلقه بنزی، گروه دوم را به محل های بخصوصی هدایت می کند. در مورد فل، گروه OH گروه بعدی را بیشتر به محل های ارتو و پارا هدایت می کند. بدین جهت گروه OH جزو هدایت کننده های ارتو و پارا به شمار می رود. اثر این نوع هدایت - کنندگی در واکنش های زیر دیده می شود.

۱- اثر برم : اگر مقداری آب برم را به محلول آبی فل یا فرایم ، رسوب سفید رنگ

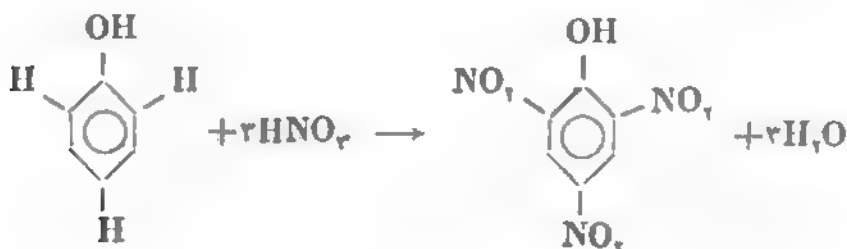
۲، ۳، ۴- تری برموفل ته نشین می شود.



۲- نیتراسیون: اسید پتريك رقيق در دمای معمولی بر فل اثر می کند و محوطی از ارتونیتروفل و پارانیتروفل تشکیل می شود.



اگر در نیتراسیون فل از اسید پتريك غلیظ استفاده شود، سه گروه نیترو (NO_2) بر روی حلقه در محل های ارتو و پارا می نشیند و ترکیبی موسوم به اسید پیکریک با ۲، ۴، ۶ - تری نیتروفل به دست می آید.



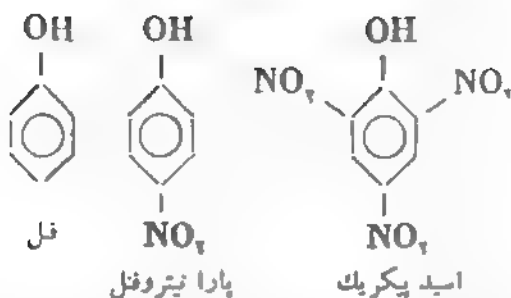
اسیدینه اسید پیکریک خیلی بیشتر از اسیدینه فل است. زیرا چنان که قبلاً دیده شد، گروه های نیترو حاصبت الکترون گیرنده دارند و قرار گرفتن سه گروه نیترو بر روی حلقه بنزی در تری نیتروفل باعث می شود که تراکم الکترونی پیوند $\text{O}-\text{H}$ بیش از پیش از پلیدوزن دور و به اکسیژن نزدیک شود و در نتیجه جدا کردن يك پروتون (H^+) از آن آسان تر گردد. (حاصبت اسیدی در ۲، ۴، ۶ - تری نیتروفل به اندازه ای قابل توجه است که آنرا اسید-پیکریک (picric acid) می نامند).

اسید پیکریک و نمک های آن قابل امجار هستند و بدین جهت باید اسید پیکریک را زیر آب نگهداری کرد (این اسید در آب کم حل می شود). نگهداری مقادیر کم آن به صورت خشك خطرناك نیست.

پرسش ۱- مقدار K_A (ثابت تفكك اسید) برابر:

$$K_{A_1} = 1/3 \times 10^{-10}, K_{A_2} = 6 \times 10^{-11}, K_{A_3} = 6/5 \times 10^{-8}$$

در دست است. کدام K_A را به کدام يك از سه تركيب صمغه معدنيت می دهيد؟



پرسش ۲- اگر یکی از ایدروژن‌های حلقه بنزنی را در تولوئن (متیل بنزن) بدو سیله گروه OH جانشین سازیم، فلی به دست می‌آید که آسرا کرزول (creasol) می‌نامند. فرمول گسترده ایزومرهای کرزول را بنویسید و آنها را نامگذاری کنید. یا توجه به این که گروه متیل الکترون دهنده است، اسیدیته فل بیشتر است یا اسیدیته کرزول؟ علت را بیان کنید. آیا برای کرزول ایزومر یا ایزومرهای دیگری که حلقه بنزنی داشته باشد می‌توان در نظر گرفت؟ چه نام یا نامهایی برای آنها پیشنهاد می‌کنید؟

۳- اثر اکسیدها:

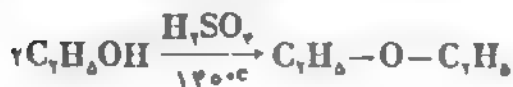
معمولاً اثر اکسید را ترکیبی می‌دانیم که در آن يك اتم اکسیژن با دو گروه الکلی در ارتباط است (R-O-R).

قبلاً با فرمول ساختمانی دی‌متیل اتر ($\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$) آشنا شده‌ایم. این ترکیب با اتانل ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$) ایزومر است ولی به هیچ وجه خواص اتانل را ندارد. برای مثال موارد تفاوت زیر را یادآور می‌شویم.

- ۱- سدیم یردی‌متیل اتر اثری ندارد.
 - ۲- دی‌متیل اتر در ۲۴- درجه می‌جوشد.
 - ۳- دی‌متیل اتر در آب خیلی کم حل می‌شود.
- به یاد دارید که علت این تفاوتها را در وجود عامل OH در اتانل دانستیم.

دی‌اتیل اتر- $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$

قبلاً در بررسی خواص اتانل اشاره شد که چنانچه اتانل را با اسید سولفوریک غلیظ تا حدود ۱۴۰ درجه گرم کنند، و مقدار الکل نسبت به اسید سولفوریک زیاد باشد، يك مولکول آب از دو مولکول الکل جدا می‌شود و ترکیبی به نام دی‌اتیل اتر بدست می‌آید.



دی‌انیل‌اتر، مایعی است بی‌رنگ با بویی مطبوع ولی نباید بخارات آنرا برای مدت طولانی تنفس کرد زیرا یکی از یهوش‌کننده‌های قوی است. اثر بسیار فرار است و در ۳۴/۵ درجه می‌جوشد، کمی در آب حل می‌شود ولی به‌هر نسبت در اتانل محلول است، بسیاری از مواد آلی را در خود حل می‌کند و بنابراین یکی از حلالهای مهم در شیمی آلی به‌شمار می‌رود دی‌اتیل‌اتر به‌آسانی مشتعل می‌شود و مخلوط آن با اکسیژن یا هوا به‌طور خطرناکی در برابر شعله منفجر می‌شود.

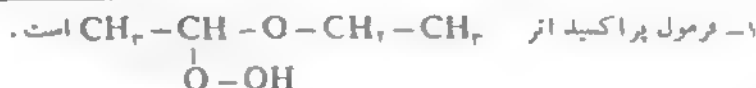
هرگاه دی‌انیل‌اتر برای مدتی طولانی در برابر اکسیژن هوا و نور قرار گیرد، مقداری از آن به پراکسید^۱ تبدیل می‌شود که ترکیبی است ناپایدار با نقطه جوش بالاتر از خود اتر. در نتیجه وقتی آنرا تقطیر می‌کنند، جابجه احتیاط‌های لازم رعایت شده باشد، باقیمانده تقطیر که محتوی مقدار زیادی پراکسید است، با شدت زیاد معطر می‌گردد. بدین جهت لازم است که اتر را در شیشه‌های تیره رنگ و دربسته و پرنگهداری کرد^۲.

نام‌گذاری اترها:

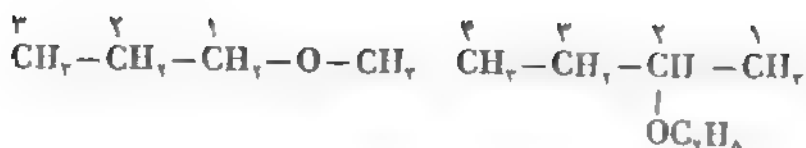
۱- روش معمولی: ابتدا نام دو گروه الکیل متصل به اکسیژن را ذکر می‌کنند و در آخر لفظ اتر می‌آورند. اگر دو گروه الکیل مشابه باشد، از کلمه «دی» استفاده می‌کنند. مانند:



۲- در روش ایوپاک گروه الکلی را که رنجبر کمین‌بلندتر دارد، به‌عنوان بُدروکربن اصلی انتخاب می‌کنند و گروه الکلی دوم را همراه با اکسیژن متصل به آن به عنوان شاخه فرعی در نظر می‌گیرند. این گروه الکیل و اکسیژن متصل به آن را به‌طور کلی گروه الکوکسی $\text{RO}-$ می‌نامند که در موارد اختصاصی مانند $\text{CH}_3\text{O}-$ ، متوکسی و در $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ اتوکسی نام می‌گیرد. محل گروه الکوکسی بر روی زنجیر اصلی با شماره‌ای مشخص می‌شود. به مثالهای صفحه بعد توجه کنید:



۲- وجود پراکسید را در اثر به‌کمک رنگ‌آمی که در نتیجه افزودن مقداری محلول اسیدی پدید می‌آید و چند قطره چوب نشاسته حاصل می‌شود، تشخیص می‌دهند. پراکسید موجود در اتر را می‌توان با اضافه کردن مقداری محلول سولفات آهن (II) به آن و بهم‌زدن محلول تجزیه کرد و از بین برد.



۱- متوکسی پروپان

۲- اتوکسی بوتان

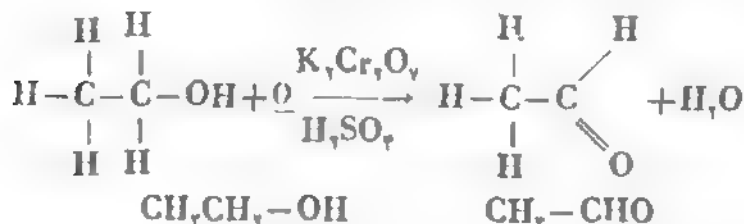
پرسش: به دو فرمول زیر توجه کنید. چندان با نامهایی را در این مورد پیشنهاد می کنید؟



۵- آلدئیدها و ستنها (Aldehydes و Ketones)

دیدیم که اتانال به وسیله اکسیدکننده‌هایی چون محلول اسید سولفوریک و دی کرومات

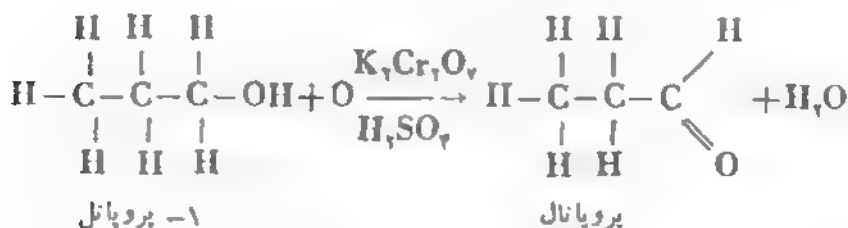
پناسیم اکسید می شود و ترکیبی به نام استالدهید تولید می کند.



به طور کلی موادی که دارای عامل $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ باشند آلدئید نامیده می شوند.

اتانل یک الکل نوع اول است و در اثر اکسیداسیون به یک آلدئید تبدیل می شود.

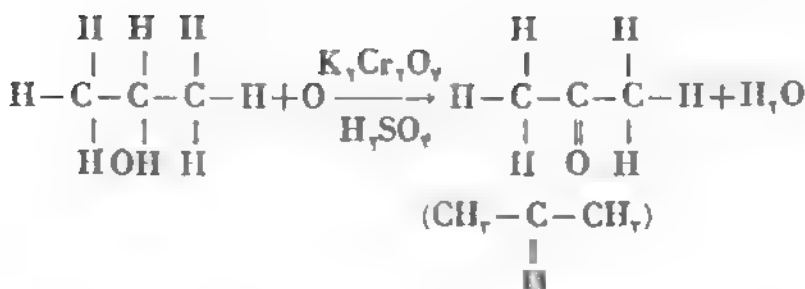
این خاصیت را سایر الکل های نوع اول نیز از خود نشان می دهد، مثلاً چنانچه ۱- پروپانل را اکسید کنیم، ترکیبی به نام پروپانال نتیجه می گردد.



اگر در این عمل از ۲- پروپانل که یک الکل نوع دوم است، استفاده شود، استن

(یا پروپانون) بدست می آید. به طور کلی هرگاه عامل $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$ به دو میان الکیل متصل باشد،

ماده حاصل شدن نامیده می‌شود.



۲- پروپانل

استن (پروپانون)



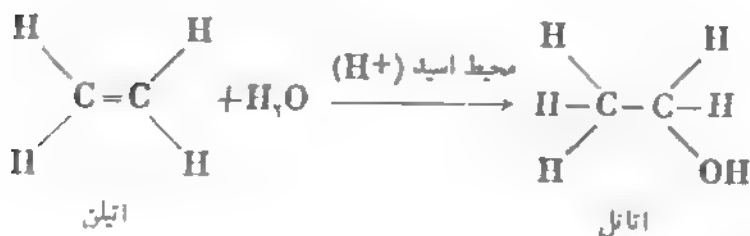
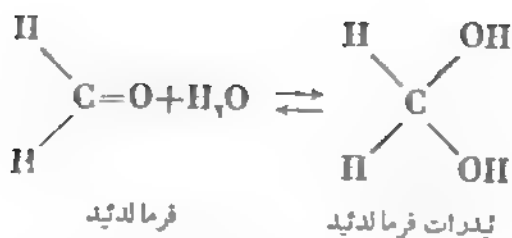
ملاحظه می‌شود که پروپانل و استن (همچنین سایر آلدهیدها و استنها) دارای گروه

هستند که گروه کربنیل نامیده می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که خواص مشترکی بین آنها حکمفرما باشد.

ویژگیهای گروه کربنیل: برای بررسی خواص آلدهیدها و استنها ابتدا باید با ویژگیهای گروه کربنیل آشنا شویم. همان‌طور که قبلاً دیده شده در گروه کربنیل، اکسیژن با یک پیوند دوگانه به کربن متصل شده است. بنابراین گروه کربنیل یک گروه سیر نشده است و می‌تواند در واکنش‌های افزایشی شرکت کند. اگر پیوند دوگانه $\text{C}=\text{O}$ را از نظر استحکام با پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ در آلکن‌ها مقایسه کنیم، خواهیم دید که پیوند دوگانه در گروه کربنیل محکم‌تر است (انرژی پیوندی گروه کربنیل در حدود ۱۷۹ کیلوکالری و انرژی پیوندی پیوند $\text{C}=\text{C}$ در حدود ۱۴۶ کیلوکالری بر مول است). در نتیجه انتظار می‌رود که ترکیبی که دارای گروه کربنیل است مشکل‌تر از تیلدوکربن اتیلنی در واکنش شرکت کند. با وجود این، برخلاف انتظار، فعالیت گروه کربنیل در برابر مواد شیمیایی گوناگون، به‌طور کلی بیش از فعالیت پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ است.

برای مثال می‌توان اثر آب را بر فرمالدئید و اتیلن با یکدیگر مقایسه کرد.

آب در شرایط معمولی به آسانی و با سرعت با فرمالدئید در واکنش افزایشی شرکت می‌کند. در صورتیکه واکنش افزایشی آب با اتیلن فقط در حضور کاتالیزورها امکان‌پذیر است.



برای توجیه این مطلب می توان گفت که چون الکترونگاتیوی اکسیژن از کربن بیشتر است، در گروه کربنیل، اتم اکسیژن ابر الکترونی پیوند $\text{C}=\text{O}$ را به سمت خود جذب می کند.

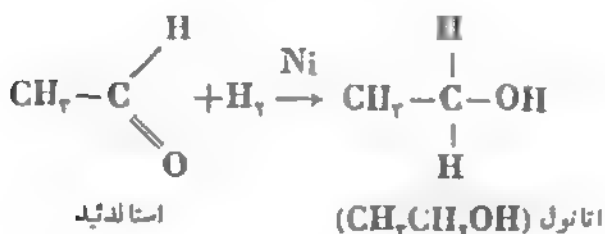
در نتیجه گروه کربنیل به صورت $\begin{array}{c} \delta+ \quad \delta- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ قطبی می شود و می تواند از سر منفی آن یعنی

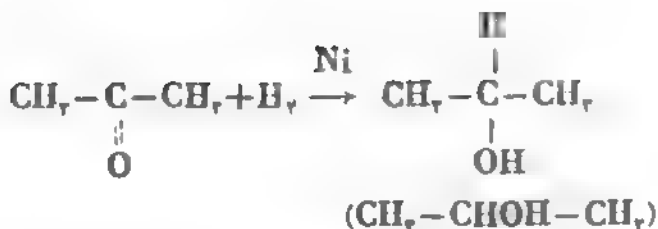
اکسیژن تحت تأثیر الکتروفل ها (گروههایی که می توانند یک جفت الکترون بپذیرند مانند H^+) و سرمبت در کربن نیز تحت تأثیر نوکلئوفیل ها (گروههایی که می توانند یک جفت الکترون را در اختیار گذارند مانند OH^-) قرار گیرد.

بررسی برخی خواص آلدئیدها و استنها با تاکید بر استالید و استن

تشابه خواص گروه کربنیل در آلدئیدها و استنها:

۱- اثر لیدروژن - تیدروژن گازی در برابر کانالیزور بر گروه کربنیل در آلدئیدها و استنها آورده می شود. در مورد آلدئیدها یک الکل نوع اول و در مورد استنها، یک الکل نوع دوم به دست می آید.

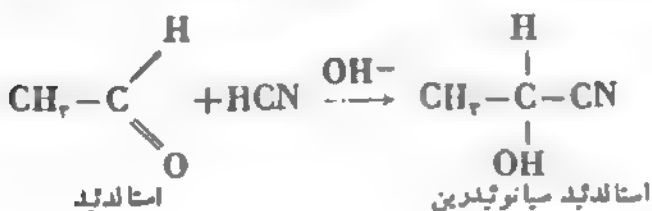




پروپانول (استن)

۲- پروپانل

۲- اثر HCN - سیانید هیدروژن در برابر کاتالیزورهای بازی ، الکتروکاتالیزورها را تحت تأثیر قرار می‌دهد و آنها را به ترکیباتی موسوم به سیانوهیدرین^۱ (دارای عوامل OH و CN) تبدیل می‌کند ، سیانوهیدرین‌ها در ستر سایر مواد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

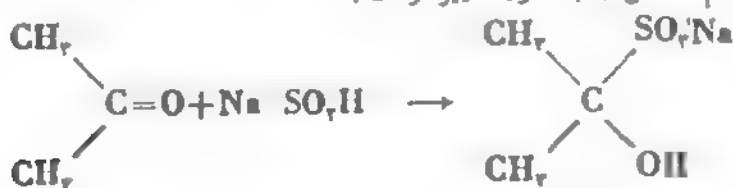


تعرین: معادله اثر سیانید هیدروژن را براستن بنویسید.

۳- اترسولفیت هیدروژن سدیم

آزمایش:

ابزار و مواد مورد نیاز : لوله آزمایش ، استن ، محلول غلیظ سولفیت هیدروژن سدیم .
^۱CC استن را در لوله آزمایش بریزید و در حدود ^۳CC محلول غلیظ سولفیت هیدروژن سدیم به آن اضافه کنید . رسوب سفید رنگی تشکیل می‌شود . اگر لوله آزمایش را سرد کنید تقریباً تمام محتویات آن به جامد تبدیل می‌شود . می‌توان واکنش انجام یافته میان سولفیت هیدروژن سدیم و استن را به صورت زیر نوشت :



این آزمایش با استالدهید نیز انجام پذیر است ولی چون قابلیت حل شدن ماده حاصل در آب نسبتاً زیاد است ، ممکن است رسوب تشکیل نشود.

تعرین : فرمول معادله واکنش استالدهید را با محلول بسیار غلیظ سولفیت هیدروژن سدیم بنویسید .

۱- سیانوهیدرین (Cyanohydrin) .

تفاوت خواص آلدهیدها و ستن‌ها:

چون گروه کربنیل در آلدهیدها به يك اتم تيدروژن و يك گروه الكيل متصل است ولي در ستن‌ها با دو گروه الكيل ارتباط دارد ، بدین جهت آلدهیدها خواصی از خود نشان می‌دهند كه در ستن‌ها مشاهده نمی‌شود . برای مثال:

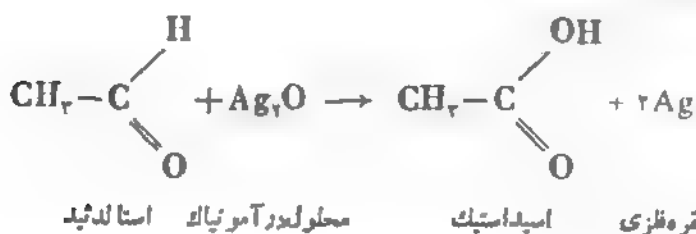
۱- اثر نیترات نقره آمونیاکی:

آزمایش: ابزار و مواد مورد نیاز : لوله آزمایش ، محلول نترات نقره ، محلول سود ، محلول امونیاك ، فرمل (فرمالین).

در يك لوله آزمایش كاملاً تمیز در حدود 5°C محلول نترات نقره بریزید و چند قطره محلول رقیق سود به آن بیافزاید . قطره قطره محلول رقیق امونیاك در لوله آزمایش بریزید تا رسوب تشکیل یافته حل شود . در حدود ۲ تا ۳ قطره محلول فرمل در لوله آزمایش بریزید . پس از چند دقیقه بدنه لوله آزمایش ، به صورت آینه درمی‌آید . انجام دادن این آزمایش با استالدهید نیز امکان پذیر است .

اگر آزمایش فوق را در يك شیشه ساعت انجام دهید ، يك آینه محذب به دست می‌آید . و هرگاه از يك بشه شیشه‌ای كاملاً تمیز استفاده كنید ، آینه سطح به دست می‌آید (برای آن كه مایع در سطح شیشه باقی بماند دور تا دور لبه آن را با خمیر مجسمه‌سازی بگیریذ). محلول امونیاکی نترات نقره می‌تواند آلدهید را در دمای معمولی به اسیدهای مربوطه اكسید كند . در این واكش یون نقره احیا می‌شود و به صورت نقره فلزی روی جدار شیشه كاملاً تمیز می‌نشیند و تشكيل آینه می‌دهد .

به كمك این واكش می‌توان آلدهید را از ستن تمیز داد . برای آسانی بیان می‌توان فرض كرد كه محلول نترات نقره آمونیاکی^۱ شامل اكسید نقره محلول است . بنا بر این معادله واكش به صورت زیر درمی‌آید .



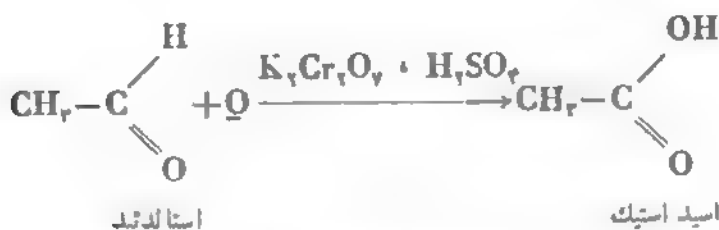
۲- اثر اكسیدكننده‌های قوی:

آلدهیدها به آسانی اكسید می‌شوند ولی ستن‌ها در برابر اكسیدكننده‌ها مقاومت می‌كنند و

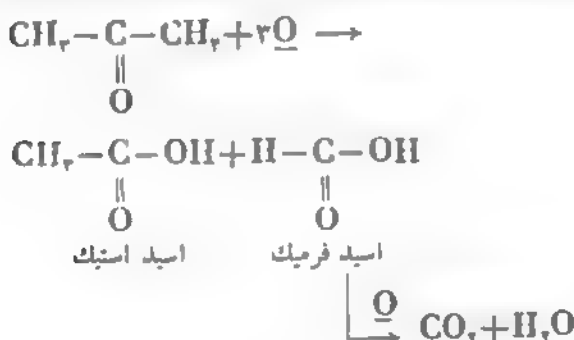
۱- می‌توان فرمول این ماده را به صورت $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{NO}_3^-$ نوشت.

به سختی اکسید می‌شوند. همان‌طور که در بالا گفته شد، اکسید نقره آمونیاکی، آلدهیدها را اکسید می‌کند ولی برستن‌ها بی‌تأثیر است.

اگر از اکسید کننده‌های قوی‌تر مانند مخلوط اسید سولفوریک و دی‌کرومات پتاسیم استفاده کنیم، آلدهید به اسید مربوط اکسید می‌شود. معمولاً تعداد اتم‌های کربن در اسید حاصل برابر تعداد آن در آلدهید اولیه است.



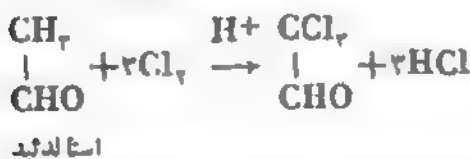
از اکسیداسیون استن در این شرایط، اسید استیک همراه با دی‌اکسید کربن و آب تشکیل می‌شود.



همان‌طور که در این واکنش نشان داده شده است، ابتدا اسید فرمیک به‌دست می‌آید که چون احیا کننده است چرا؟ به‌نوبه خود اکسید می‌شود و به CO_2 و H_2O تبدیل می‌گردد.

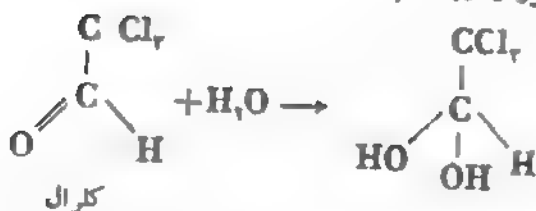
۳- مطابق آزمایش‌های قبلی، آلدهید معرف شیف را ارغوانی می‌کند. از بین ستن‌ها فقط استن این خاصیت را از خود نشان می‌دهد و سایر ستن‌ها بر آن بی‌تأثیرند.

اثر کلر: اثر کلر بر آلدهیدها و ستن‌ها تا حدود زیادی شبیه یکدیگر است چنانچه گاز کلر را از درون استالدهید یا استن عبور دهند، در حضور کاتالیزورهای اسیدی یا بازی، تیدروژن‌های گروه متیل، یکی بعد از دیگری به وسیله اتم‌های کلر جانشین می‌شوند. در مورد استالدهید، مطابق فرمول زیر، تری‌کلرواستالدهید یا کلرال تشکیل می‌گردد.

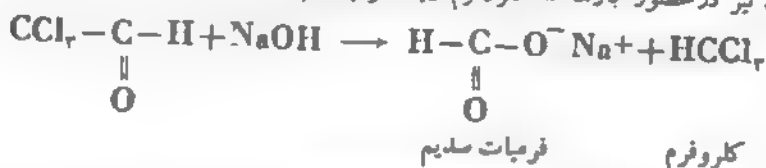


کلرال مایعی است با بوی بسیار تند که در ۹۸ درجه می‌جوشد. با آب به تیدرات کلرال

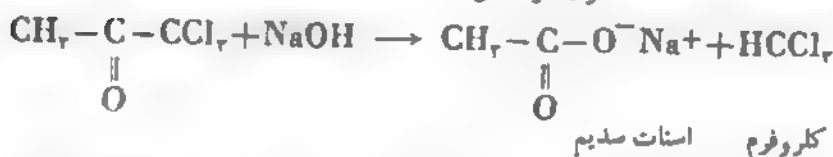
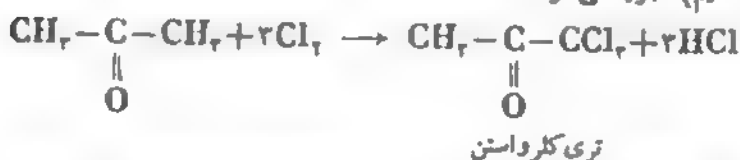
تبدیل می‌شود که جامدی است منبلور و زود ذوب:



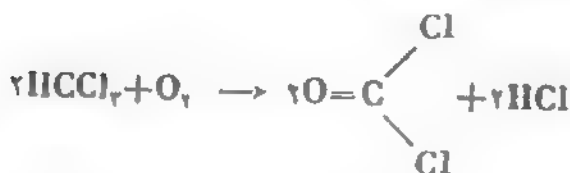
کلرال نیز در حضور بازها به کلروفرم و یک فرمات (مثلاً فرمات سدیم) تجزیه می‌شود.



اگر واکنش کلراسیون استن در حضور کاتالیزورهای بازی صورت گیرد، وقتی تری کلرو-استن تشکیل شد، تحت تأثیر باز موجود در محیط به ترکیبی موسوم به کلروفرم و یک استات (مثلاً استات سدیم) تجزیه می‌گردد.



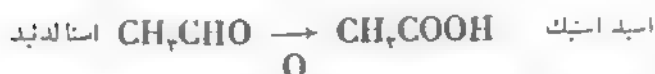
معمولاً از این واکنش‌ها برای تهیه کلروفرم استفاده می‌شود. کلروفرم مایعی است بی‌رنگ که در ۶۱ درجه می‌جوشد. تنفس بخارات آن به سرعت بیهوشی می‌آورد و مقدار زیاد آن کشنده است. عملاً در آب حل نمی‌شود ولی در حلالهای آلی محلول است، برای مواد چربی و مومها حلال بسیار خوبی است، در برابر نور به کندی به وسیله اکسیژن هوا اکسید می‌شود و به ترکیبی موسوم به فسژن (یا کلرید کربنیل) تبدیل می‌گردد.



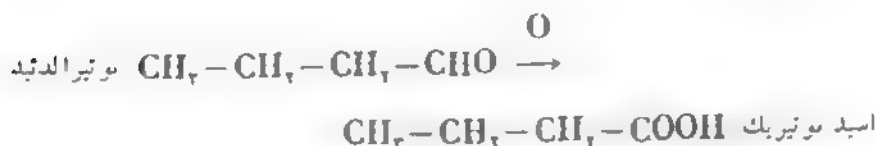
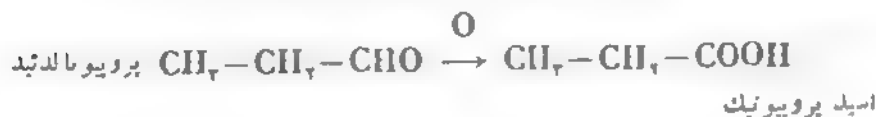
چون فسژن گازی است بسیار سمی، کلروفرم مورد استفاده در پزشکی را، در شیشه‌های پر با رنگ تیره نگهداری می‌کنند.

نامگذاری آلدهیدها و ستن‌ها

۱- در روش معمولی نام آلدهیدها را از نام اسیدی که در نتیجه اکسیداسیون آلدهید بدست می‌آید می‌گیرند.



همان طور که دیده می‌شود، کلمه «اسید» و پسوند «یک» را از نام اسید برمی‌دارند و به باقی‌مانده کلمه «آلدهید» می‌افزایند. نام دوهمولوگ بعدی به‌دقت زیر است:



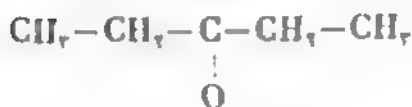
برای نامیدن ستن‌ها به روش معمولی، ابتدا نام گروه‌های الکلی را که به گروه کربنیل متصل است ذکر می‌کند و سپس کلمه «ستن» را اضافه می‌کند. اگر دو گروه الکلی مشابه باشد، از پیشوند «دی» استفاده می‌شود.

به سه مثال زیر توجه کنید:



دی متیل متن (استن)

متیل اتیل متن



دی اتیل متن

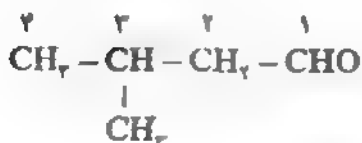
۲- در روش ایوپاک، برای نامیدن آلدهیدها، ابتدا بلندترین زنجیر کربن دیری را که شامل عامل آلدهیدی باشد، مشخص می‌کند. این زنجیر کربن‌دار را از طرف عامل آلدهیدی CHO - شماره می‌گذارند. ابتدا نام بُدروکربنی را که تعداد اتمهای کربن آن برابر تعداد اتمهای کربن زنجیر اصلی در آلدهید باشد، ذکر می‌کنند و در آخر کلمه «آل» را اضافه می‌نمایند. اگر شاخه جانبی نیز وجود داشته باشد، محل آن را به وسیله شماره مناسب مشخص می‌کنند.



پروپانال



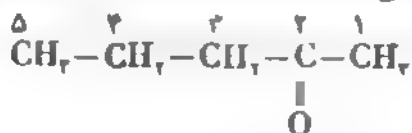
بوتانال



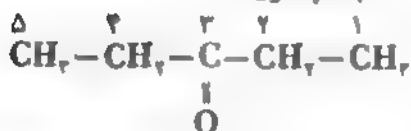
اتانال

۳- متیل بوتانال

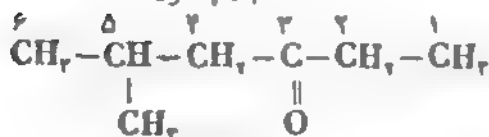
درمورد ستن‌ها، پس از مشخص کردن بلندترین زنجیر کربن‌دار که شامل گروه کربنیل نیز باشد، آنرا از جهتی که به گروه کربنیل (عامل ستی) نزدیک‌تر باشد شماره می‌گذارند. ابتدا نام تئیدو کربن سیر شده‌ای را که به اندازه ستن کربن داشته باشد، ذکر می‌کنند و در آخر لفظ «اون» می‌افزایند. محل عامل ستی و شاخه‌های جانبی به وسیله عدد مناسب مشخص می‌شود مانند^۱:



۲- پنتانون



۳- پنتانون



۵- متیل - ۳- هگزانون

برای پروپانون به فرمول $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$ و بوتانون به فرمول



پرسشی- آیا ستی که کمتر از سه اتم کربن داشته باشد، وجود دارد؟ چرا؟

در پایان باید توجه داشت که آلدئیدها و ستن‌هایی که تعداد کربن مساوی دارند، ایزومرنند.

مثلا پروپانال $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ با پروپانون $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$ ایزومر است



۱- در روش ایوپاک لفظ اون را بعد از شماره نیز ذکر می‌کنند مانند پنتان - ۲- اون .

(فرمول مولکولی هر دو C_4H_8O است).

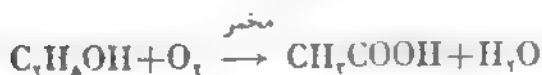
تمرین: گسترده ایزومرهای آلدئیدی و سنی C_4H_8O را بنویسید و آنها را نامگذاری کنید.
استن مایعی است بی رنگ، مایویی مطبوع که در ۶۵ درجه می جوشد و به هر نسبت در آب حل می شود. استن به عنوان حلال بسیاری از مواد آلی مورد استفاده قرار می گیرد (حلال لاک ناخن نیز امتن است).

اسیدها، استرها

۶- اسید استیک یا جوهر سرکه CH_3COOH

سرکه معمولی محلول ۳ تا ۵ درصد اسید استیک است که با اندکی از مواد دیگر همراه است. سرکه از تخمیر محلولهای رقیق الکی به دست می آید. به یاد دارید که الکل خود از تخمیر مواد قندی به وجود می آید. در ایران برای تهیه سرکه از دانه های انگور یا تفاله ای که پس از گرفتن شیر انگور باقی می ماند و آثاری از مواد قندی دارد، استفاده می کنند: گاهی اوقات نیز از خرما برای تهیه سرکه استفاده می شود.

در هر يك از این مواد که برای تهیه سرکه به کار می روند ابتدا ماده قندی موجود در آن تخمیر می شود و به انیل الکل تبدیل می گردد (تخمیر الکی). این مرحله از تخمیر همان مایه که می دانید به کمک مخمر آبجو که يك موجود بی هوازی است صورت می گیرد. بنا بر این در اینجا بازی به هوا نیست. در مرحله بعد الکل حاصل مجدداً به کمک مخمر دیگری که میکودرما استی (بچه سرکه)^۱ نامیده می شود، تخمیر شده و به سرکه تبدیل می گردد.



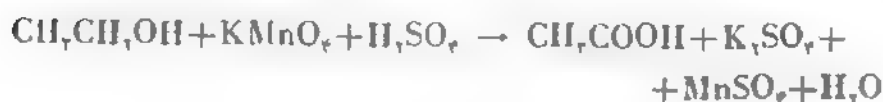
این مخمر برخلاف مخمر قلی هواری است و نمی تواند دور از هوا به زندگی خود ادامه دهد. به همین دلیل به هم زدن دانه های انگور یا مواد دیگر سرکه ساز باعث افزایش سرعت تخمیر می شود.

در روش سرکه ساری سریع، از بالای بشکه ای که درون آن از پوشال پر شده و به سرکه غبط آغشته است، محلول رقیق الکل و رد می کشد. این محلول ممکن است از تخمیر مواد قندی یا از اثر آب بر انیل حاصل شده باشد. در پایین بشکه نیر هوا می دمند. چون در سرکه غلیظ مخمر

۱- *Micoderma Aceti* به زبان انگلیسی، *Mother of Vinegar* نامیده می شود

وجود دارد، وقتی الکل در مجاورت آن قرار بگیرد به کمک اکسیژن هوا به سرعت اکسید شده و به اسید استیک تبدیل می گردد.

اگر درصد الکل زیاد باشد، مخمر می تواند بدرنگی خود ادامه دهد و به همین دلیل گاهی اوقات برای جلوگیری از ترش شدن شرابها، مقداری الکل به آنها میافزاید. هم‌ا‌طور که فلا دیده شد، اسید استیک را نیز می توان از اکسیداسیون اتانل به کمک اکسید کننده هایی چون مخلوط دی کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک یا مخلوط پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک تهیه کرد.



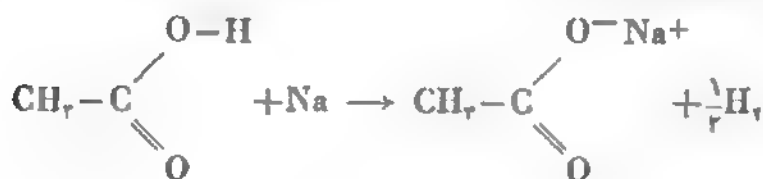
تمرین: صرابط و کش بالا را با استفاده از تعبیر عدد اکسیداسیون عناصر اکسید شده و احیا شده تعیین کنید.

خواص اسید استیک:

اسید استیک مایعی است بی رنگ با بویی بسیار تند (در ۱۷ درجه مجمد می شود و در ۱۸ درجه می جوشد) ، به هر نسبت در آب حل می شود ، مره آن ترش است، در برابر اکسید کننده ها مقاومت می کند.

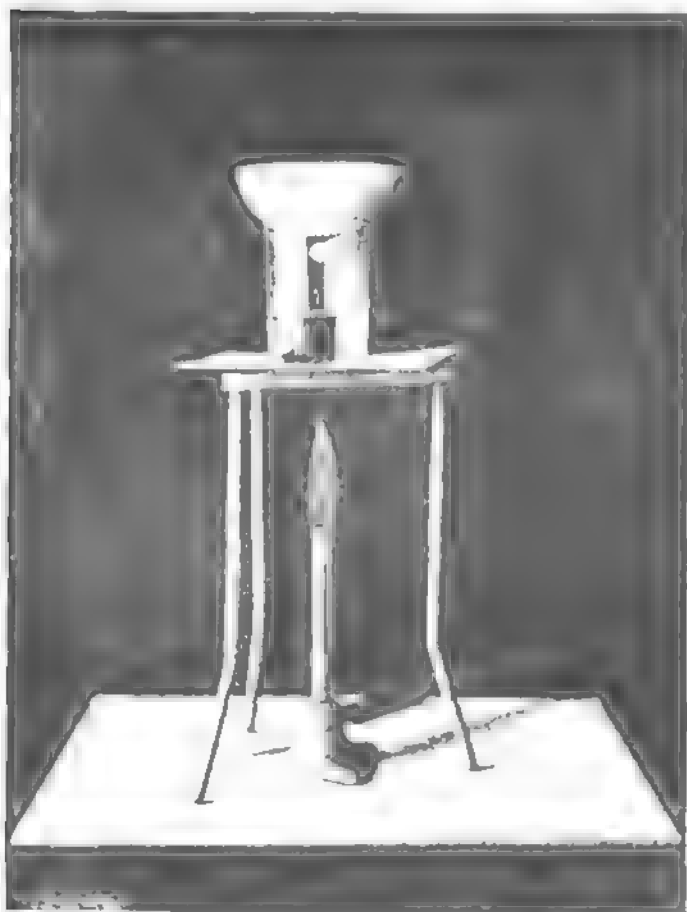
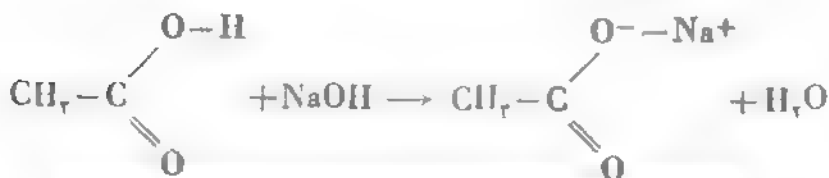
اثر سدیم: هرگاه اندکی اسید استیک یخی شکل (اسید استیک بدون آب یا گلاسیال glacial) را در یک بشر بربریم و قطعه خیلی کوچکی سدیم به آن بیافزاییم ، واکنشی انجام یافته و گاز یدروژن آزاد می شود.

این آزمایش نشان می دهد که در اسید استیک نیز مانند اتانول ، یدروژن قابل استخلاف با هز وجود دارد . هرگاه این آزمایش به صورت کمی انجام بگیرد می بینیم که به ازای هر مول اسید استیک یک گرم یدروژن آزاد می گردد. با این در هر مول اسید استیک یک اتم یدروژن قابل استخلاف وجود دارد . آزمایش و تحقیق نشان می دهد که اتم یدروژن قابل استخلاف مانند اتانول در عامل OH می باشد.



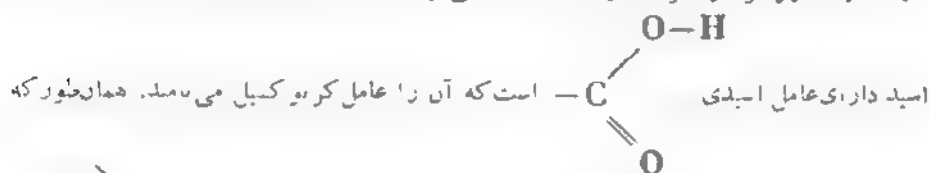
اثر فیدروکسید سدیم: ابزار و مواد مورد نیاز: بشر، پی‌پت، میله شیشه‌ای، یک طرف برای تحبیر، حمام آب گرم. کاغذ معرف یوبورسال (کاغذ pH)، اسید استیک، محلول سود. اندکی محلول فیدروکسید سدیم در بشر بریزید و pH آن را اندازه بگیرید. به کمک پی‌پت قطره قطره اسید استیک به آن بیافزایید و نا میله شیشه‌ای به هم بریزید. این عمل را آهسته ادامه دهید تا موقعی که pH محلول به حدود ۷ برسد (برای اندازه‌گیری pH در هر لحظه، می‌توان قطره‌ای از محلول را روی تکه کاغذ معرف یوبورسال گذاشت و pH آن را تعیین کرد).
 محنوی بشر را مطابق شکل بر روی حمام آب تحبیر کنید تا به‌سورهای اسات سدیم تشکیل گردد.

واکنش اسید استیک با فیدروکسید سدیم به قرار زیر است:



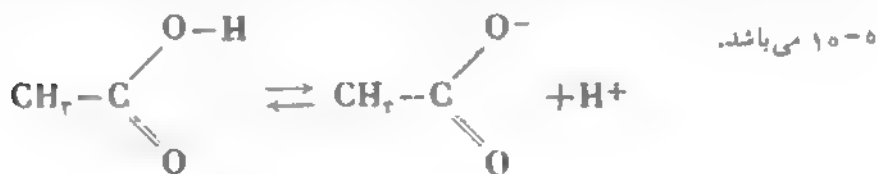
این آزمایش نشان می‌دهد که خاصیت اسیدی اسیداستیک از اتانول بیشتر است (اتانول با سود واکنشی نشان نمی‌دهد).

بررسی خاصیت اسیدی اسیداستیک و توجیه آن: فلانما ترکیبانی چون اتانل و فل آشا شدیم که تا حدودی از خود خاصیت اسیدی نشان می‌دهند. آزمایشهای فوق نشان داد که خاصیت اسیدی در اسید استیک مشهودتر و قوی تر از آنهاست. علت رami توان در ساختن اسیداستیک جستجو کرد. این



شده است. با سرائین انتظار می‌رود که عامل اسیدی $-\text{COOH}$ نشان دهنده خواص عامل تیروکسیل (مانند الکل‌ها) و خواص عامل کروکسیل (مانند آلدهیدها و سنها) باشد. بی دو عامل به علت آن که خیلی بهم نزدیک می‌باشد. متقابلاً بر روی یکدیگر اثر می‌گذارند و خواص یکدیگر را تغییر می‌دهد؛ بطوریکه خواص گسروه تیروکسیل و خواص گسروه کروکسیل در اسیداستیک با خواص الکل‌ها و سنها تفاوت دارد. با وجود این، شاهدهایی نیز بین برخی خواص گسروه تیروکسیل در اتانل با اسیداستیک همچنن گسروه کروکسیل در آلدهیدها و سنها با اسیداستیک وجود دارد.

می‌دانید که قوت اسیدی اسید استیک خیلی کمتر از اسیدهایی معدنی مانند اسید کلریدریك، اسید پرکریك، اسید نیتریک و اسید سلفوریک است. از سال پیش بسز زیاد دارید که درجه تعكك یونی اسید استیک در آب مبتناً كوچك است و ثابت اسیدی (K_A) آن در حدود:

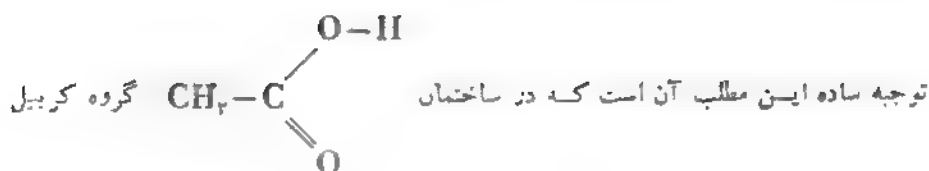


$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

با وجود این، قوت اسیدی اسیداستیک، همان‌طور که گفته شد، خیلی بیشتر از اتانل است.

۱- ثابت اسیدی اسیداستیک در حدود 10^{-5} مرتبه بزرگتر از ثابت اسیدی اتانل می‌باشد.

زیرا K_A برای اسیداستیک در حدود 10^{-5} و برای اتانل در حدود 10^{-15} می‌باشد.



به صورت $\begin{array}{c} \delta+ \quad \delta- \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ قطبی است. یعنی اتم کربن حامل مقداری بار مثبت و اتم اکسیژن حامل

مقداری بار منفی می باشد. بار مثبت موجود بر روی اتم کربن گروه کربیل می تواند یش از یش

الکترونها را در پیوند $\text{O}-\text{H}$ که به نوبه خود به صورت $\begin{array}{c} \delta- \quad \delta+ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ قطبی می باشد، ایدروژن دور سازد و به اکسیژن نزدیک کند و بدین ترتیب مقدار بار مثبت موجود بر روی ایدروژن در گروه ایدروکسیل افزایش می یابد. در این شرایط جدا شدن پروتون (H^+) به وسیله مولکولهای آب یا مواد بازی آسان تر می گردد و قوت اسیدی بالا می رود.

اثری را که گروه کربیل بر روی گروه ایدروکسیل بر جای می گذارد، اثر القایی (Inductive effect) می نامند. هر گروهی که ماسد گروه کربیل الکترونها را سیر پیوندهای موجود در مولکول را به سمت خود جذب کند، دارای «اثر القایی منفی» است و با علامت $(-I)$ مشخص می شود. برعکس، گروههایی که الکترونها را از خود دور می سازند (مانند گروه متیل CH_3)، دارای اثر القایی مثبت می باشد و این اثر را با علامت $(+I)$ مشخص می کنند.

اثر کثره: اتمهای کلر می تواند جانشین ایدروژنهای گروه متیل در اسید استیک بشود. نوع محصول عمل بستگی به مقدار کلر به کار رفته و شرایط عمل دارد.

اسید مونوکلرواستیک



اسید دی کلرواستیک

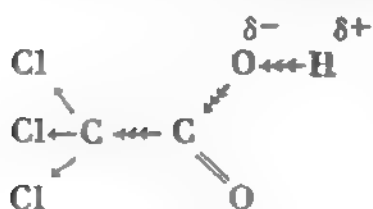


اسیدتری کلرواستیک

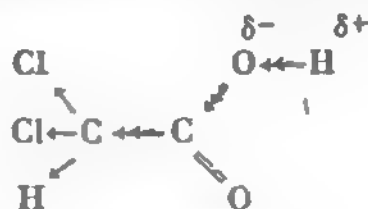


جانشین کردن ایدروژنهای گروه متیل در اسید استیک به وسیله اتمهای کلر، قوت اسیدی گروه ایدروکسیل را افزایش می دهد. زیرا اتمهای کلر به علت اثر القایی منفی $(-I)$ ، الکترونها را از سایر قسمت های مولکول به سمت خود جذب می کنند و بدین ترتیب مقدار بار مثبت را

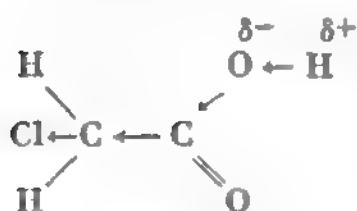
بر روی تئدروون گروه تئدروکیل افزایش می دهند. همان طور که قبلاً دیده شد این اثر خاصیت اسیدی را بالا می برد. بدیهی است که اثر القایی منفی سه اتم کلسریش از دو اتم کلسر و اثر القایی دو اتم کلسریش از يك اتم کلسر می باشد. در نتیجه قوت اسیدی اسیدهای کلسر و استیک، از خود اسید استیک بیشتر است و یا زیاد شدن تعداد اتمهای کلسر، افزایش می یابد.



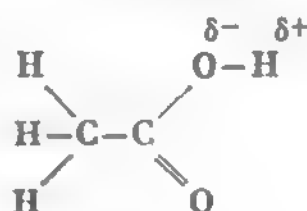
اسید تری کلسرواستیک



اسید دی کلسرواستیک



اسید مونو کلسرواستیک



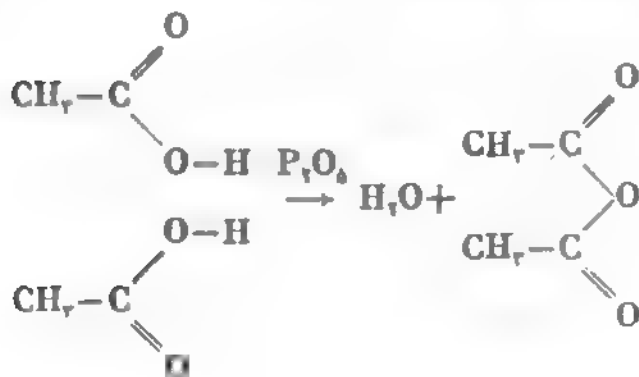
اسید استیک

تمرین: هر يك از تابتهای اسیدی زیر مربوط به کدام يك از اسیدهای بالا می باشد؟

$$K_1 = 1/8 \times 10^{-5} \text{ و } 1/36 \times 10^{-2} \text{ و } 5/53 \times 10^{-2} \text{ و } 2/33 \times 10^{-1}$$

الر مواد آنگیر:

چنانچه اردو مولكول اسید استیک به وسیله مواد آنگیر نظیر پتروکسید ففسر P_2O_5 ، يك مولكول آب جدا سازیم، ترکیبی به نام انیدرید استیک بدست می آید:

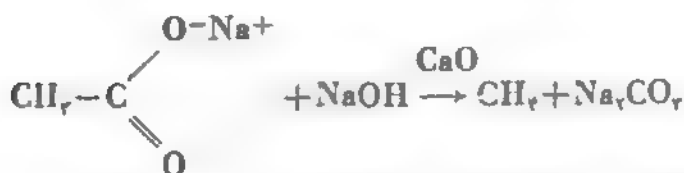


اسید استیک

انیدرید استیک

حذف دی اکسید کربن:

چنانچه نمک سدیم یا پتاسیم اسید استیک را با آهک سده (مخلوط NaOH و CaO) حرارت دهیم، دی اکسید کربن از دست می‌دهد و گاز متان متصاعد می‌شود.



مخلوط آبی استات سدیم یا استات پتاسیم در اثر الکترولیز نیز دی اکسید کربن از دست می‌دهد و گاز اتان حاصل می‌شود. مکاتیم حذف دی اکسید کربن در این عمل رادیکالی است. واکنش‌های انجام یافته در عمل الکترولیز را می‌توان به صورت زیر نوشت:

می‌دانیم که استات سدیم در آب یونیزه می‌شود و یونهای Na^+ و CH_3COO^- تولید می‌نماید.



آب نیز به مقدار بسیار کم یونیزه می‌شود و یونهای H^+ و OH^- تولید می‌نماید.



یونهای مثبت روانه قطب منفی (کاتد) و یونهای منفی روانه قطب مثبت (آنود) می‌شوند. بنابراین یونهای Na^+ و H^+ در اطراف کاتد برای احیاء شدن رقابت می‌کنند. از سال پیش به یاد دارید که تمایل یونهای H^+ برای گرفتن الکترون و احیاء شدن خیلی بیشتر از یونهای Na^+ می‌باشد (فلسفیم در جدول پتانسیل اکسیداسیون خیلی بالاتر از تیدروژن قرار دارد و تمایل آن برای تبدیل شدن به یون بیشتر است). بنابراین یونهای H^+ در کاتد به صورت زیر احیاء می‌شود.



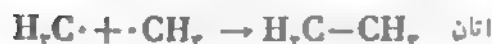
از سوی دیگر، یونهای CH_3COO^- و OH^- روانه آنود می‌شوند که یونهای استات در آنود الکترون از دست داده و به رادیکال آزاد استات تبدیل می‌شوند.



رادیکال آزاد حاصل CO_2 از دست می‌دهد و به رادیکال آزاد متیل ($\bullet\text{CH}_3$) تبدیل می‌شود.



رادیکالهای آزاد متیل به هم می‌پیوندند و مولکول اتان را پدید می‌آورند.



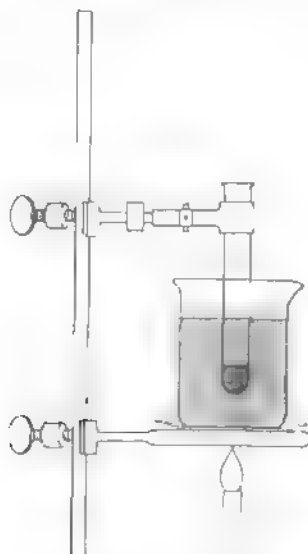
با این در قطب منفی گاز تیدروژن و در قطب مثبت مخلوطی از اتان و دی اکسید کربن تولید

می‌شود.

۷- استری شدن (Esterification)

آزمایش:

ابزار و مواد مورد نیاز: دستگاهی مطابق شکل، اسید استیک غلیظ (یا گلاسیال)،



۱- پتانول یا ۱- بوتانول، اسید سولفوریک غلیظ.

در حدود 4°C اسید استیک بسیار غلیظ را در لوله آزمایش بریزید و هم حجمش پتانول یا بوتانول به آن اضافه کنید. به بوی این مخلوط توجه کنید. با احتیاط در حدود 1°C اسید سولفوریک غلیظ به لوله آزمایش بیفزایید. مخلوط را به هم بزنید و آن را در حمام آب گرم به ملایمت گرما دهید. پس از چند دقیقه به بوی ماده حاصل توجه کنید. چنان که بوی مشخصی به مشام شما برسد، مخلوط را در یک بشر که در حدود 50°C آب گرم دارد بریزید و مجدداً بو کنید.

بوی مطبوعی که به مشام می‌رسد مربوط به ماده تولید شده از واکنش اسید و الکل است که استر (ester) نامیده می‌شود.

عمل «استری شدن» با سایر اسیدها و با الکل‌های دیگر نیز انجام پذیر است. مثلاً در مورد اسید استیک و اتانول واکنش انجام شده را می‌توان به صورت زیر نوشت:



سرعت این واکنش بسیار کم است و همان‌طور که در آزمایش بالا ملاحظه شده برای زیاد کردن سرعت واکنش به آن اسید سولفوریک می‌افزایند و آن‌را حرارت می‌دهند.

واکنش استری شدن، يك واكنش تعادلی است و رابطه ثابت تعادل آن را می توان به صورت زیر نوشت :

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

هرگاه عمل استری شدن فوق را با يك مول اسید استيك و يك مول اتانول شروع كنیم.

آزمایش نشان می دهد كه در ۲۵ پس از تولید $\frac{2}{3}$ مول استات اتیل، تعادل برقرار می شود بنابراین غلظت مواد موجود در محیط عمل به صورت زیر خواهد بود:

$$[CH_3COOC_2H_5] = [H_2O] = \frac{2}{3} \text{ مول}$$

$$[CH_3COOH] = [C_2H_5OH] = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3} \text{ مول}$$

$$K = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

یعنی در $25^\circ C$ ثابت تعادل برای واكنش فوق برابر ۴ است.

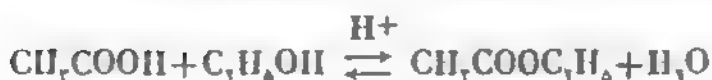
اثر عوامل مختلف بر واكنش تعادلی استری شدن:

اثر دما: از سال پیش به یاد دارید كه ثابت تعادل واكنش ها با تغییر دما تغییر می كند، ولی آزمایش نشان می دهد كه در واكنش بالا با افزایش دما فقط سرعت واكنش رید می شود و مقدار K تغییر قابل ملاحظه ای می كند. علت را می توان به این ترتیب توضیح داد كه واكنش استری شدن با تغییرات انرژی چندان همراه نیستند. به عبارت دیگر واكنش استری شدن به چندان گرماگیر و نه چندان گرمازا است. به همین علت تغییر دما تعادل را بطور مؤثری بررسی یا چپ جا بجا نمی كند و بر مقدار K آن اثری ندارد.

بهره غلظت: به یاد دارید كه تغییر غلظت تعادل را چاه جا می كند ولی بر مقدار K اثر ندارد. بنابراین، در واكنش تعادلی استری شدن نیر انتظار داریم كه اگر مقدار یکی از مواد شرکت كنده در واكنش را افزایش دهیم مقدار مواد طرف مقابل آن افزایش یابد. مثلاً با زیاد كردن مقدار اسید استيك، مقدار استات اتیل نیز افزایش می یابد كه می توان با استفاده از K ، مقدار آنرا محاسبه نمود.

مثال: ۳ مول اسید استيك و يك مول اتانول را با مقداری اسید سولفوريك روی هم

می‌پذیریم. مقدار استر تولید شده را در حالت تعادل حساب کنید ($K=4$).



هرگاه تعداد مولهای استر تولید شده را x فرض کنیم، مقدار مولهای آب نیز با آن مساوی و برابر x خواهد بود. برای تولید این مقدار استر، x مول اسید استیک و x مول اتانول مصرف خواهد شد و تعداد مولهای باقی‌مانده این دو ماده در حالت تعادل به ترتیب $(3-x)$ و $(1-x)$ می‌باشد.

می‌دانید که ثابت تعادل برای واکنش فوق به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} &= K \\ &= \frac{x \cdot x \cdot x}{(3-x)(1-x)} = 4 \\ 4(3-4x+x^2) &= x^3 \Rightarrow 12-16x+4x^2 = x^3 \\ 4x^2-16x+12 &= 0 \quad x = \frac{8 \pm \sqrt{64-36}}{4} \end{aligned}$$

معادله بالا دارای جوابهای تقریبی $0/9$ و $4/4$ می‌باشد که فقط $0/9$ را می‌توان قابل قبول داشت (چرا؟) بومی در حالت تعادل $0/9$ مول استر خواهیم داشت که مقدار آن از موردی که عمل را بایک مول اسید استیک و یک مول اتانول شروع کرده بودیم بیشتر است. راه دیگر برای حاشه‌ها شدن تعادل به سوی تهیه استر بیشتر، کم کردن مقدار آب یا استر تولید شده است. مثلاً ما خارج کردن آب به کمک یک ماده آنگیر می‌توان مقدار استر تولید شده را افزایش داد.

عکس عمل استری شدن - نیدرولیز (Hydrolysis) نامیده می‌شود. چنان که واکنش نشان می‌دهد، از نیدرولیز استرها (و گش استر با آب) می‌توان اسید و الکل بدست آورد. بر طبق اصل لوشاتلیه برای پیشرفت واکنش نیدرولیز، می‌توان مقدار استر یا آب را افزایش داد و یا به طریقی از مقدار اسید یا الکل کاست مثلاً برای کلس مقدار اسید، ممکن است عمل نیدرولیز را در محیط قلیایی انجام داد.

ب - اثر کاتالیزور: در آزمایش استری شدن، دیدیم که در سد سولفوریک غلیظ به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. سرعت واکنش استری شدن بدون اسید ده در کاتالیزور به قدری کم است که حتی در دمای بالا برقراری حالت تعادل ممکن است به مدت طول بکشد.

در فدییم تصور می کردند که اسید سولفوریک غلیظ در این واکنش به عنوان يك ماده آبگیر عمل کرده و بر طبق اصل لوشاتلیه با خارج کردن آب، باعث می شود که مقدار استر افزایش یابد ولی اگر اسید سولفوریک فقط نقش يك ماده آبگیر را داشت باید اریشرفت واکنش نیدرولیز جلوگیری می کرد. در حالی که عملاً اگر اسات اتیل و آب را زوی هم بریزیم سرعت واکنش نیدرولیز بسیار کم است ولی با افزودن اسید سولفوریک سرعت واکنش افزایش می یابد. آزمایشهای مختلف نشان می دهد که OH^- - موجود در عامل اسیدی و H^+ موجود در عامل الکلی با یکدیگر تولید آب کرده اند.

دلالتی برای اثبات پیدایش آب از OH^- اسید و H^+ الک: دیدیم که از واکنش يك اسید با يك الک، استر و آب پدید می آید.



در ابتدا چنین به نظر می رسد که در این واکنش، ماسد واکنش های خنثی شدن اسید به وسیله یار، نیدروژن اسید با OH^- الک ترکیب شود و آب تولید کند. شواهد و آزمایشهای زیر خلاف این نظر را ثابت می کند و می رسد که OH^- اسید با H^+ الک آب بدو خود می آورند. الف - هرگاه استری شدن يك اسید را با الکلی از نوع اول که در آن به جای اکسیژن معمولی از یکی از ابروتوپهای رادیو اکتیو اکسیژن^{۱۸} به کار رفته است، انجام دهیم، آزمایش شدن می دهد که استر تولید شده دارای اکسیژن ابروتوپ است و آب حاصل اکسیژن رادیو اکتیو ندارد (بمعنات دیگر، حر، OH^- موجود در آب از الک بدو خود پیمده است).



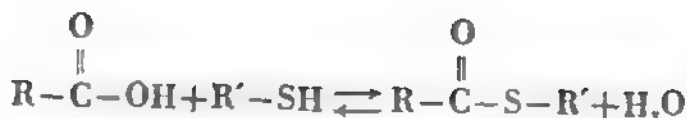
همچنین اگر نیدرولیز يك استر الک نوع اول را با آبی که دارای اکسیژن رادیو اکتیو است انجام دهیم. آزمایش نشان می دهد که اسید حاصل دارای اکسیژن رادیو اکتیو است (به زبان دیگر، جزء OH^- موجود در آب وارد ساختمان اسید شده است)



ب - هر گاه در استری شدن به جای الک از ماده ای استفاده کنیم که به جای اکسیژن آب، گوگرد فر رگرمه^{۳۵} (این مواد نیول با مرکابتان دیده می شوند)، آزمایش نشان می دهد که در این عمل نیز H_2O تولید می شود و H_2S پدید نمی آید.

۱- در این گونه موارد معمولاً از ابروتوپ O^{18} استفاده می شود و در فرمول، معمولاً آن را

به صورت $\overset{*}{\text{O}}$ نشان می دهد

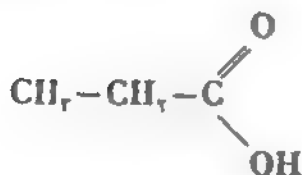


تقرین: واكش استری شدن يك ثیواسید ($R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-SH$) را با يك الكل بنویسید.

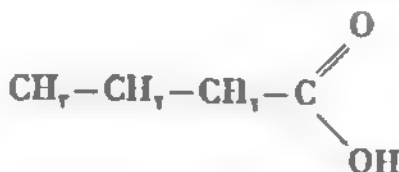
۸- هومولوگهای اسید استیک:

اسید فرمیک به فرمول $H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ ساده‌ترین اسید آلی است. این اسید مایعی است با بویی بسیار ناخوش (در ۸/۵ درجه منجمد می‌شود و در ۱۰۰ درجه می‌جوشد). به هر نسبت در آب حل می‌شود. برخلاف اسیدهای آلی دیگر، خاصیت احیا کننده دارد (مثلا محلول نترات قرمز آمونیاکی را احیا می‌کند و قرمز آزاد می‌نماید).

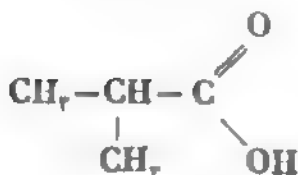
از هومولوگهای دیگر اسید استیک می‌توان اسید پروپیونیک و اسیدهای بوتیریک و ایزو بوتیریک را نام برد.



اسید پروپیونیک

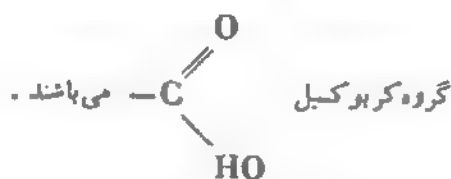


اسید بوتیریک



اسید ایزوبوتیریک

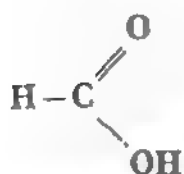
نامگذاری: اسیدهای آلی را بطور کلی اسیدهای کربوکسیلیک می‌نامند. زیرا همگی دارای



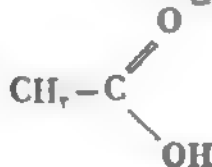
در روش معمولی، اسیدهای کربوکسیلیک را با نامهایی که با منع استخراج اسید ارتباط

دارد، نامگذاری می‌کند. مثلاً چون اسید فرمیک را برای نخستین بار از قشر مورچه‌ها به‌دست آوردند و مورچه را در زبان لاتین فرمیکا (formica) می‌گویند، این نام برای آن انتخاب گردید، یا چون اسید استیک مهمترین سازنده سرکه است که در زبان لاتین استوم (acetum) نام دارد، به این اسم خوانده شد. به همین ترتیب اسامی اسید پروپیونیک و اسید بوتیریک از چربی و کره گرفته شده است.

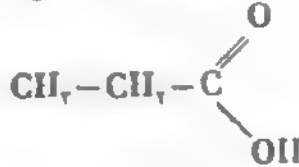
در روش ایوپاک، ابتدا بلندترین زنجیر کربنی را که شامل عامل اسیدی نیز می‌باشد، مشخص می‌کند. سپس در ابتدا کلمه «اسید» و بعد نام یلدو کربن می‌رشته‌ای که به اندازه اسید مورد نظر کربن داشته باشد، و در آخر لفظ «اویک» می‌آورند.



اسید متانویک

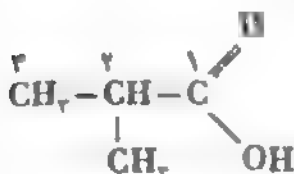


اسید اتانویک

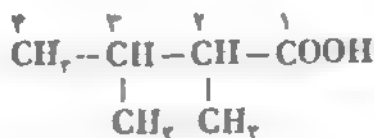


اسید پروپانویک

اگر اسید آلی دارای شاخه جانبی نیز باشد، زنجیر اصلی را از طرف عامل اسیدی شماره می‌گذارند (شماره ۱ همیشه به عامل اسیدی تعلق می‌گیرد) و محل شاخه جانبی را با عدد مناسب مشخص می‌سازند، به مثالهای زیر توجه کنید:



اسید ۲-متیل پروپانویک



اسید ۲، ۳-دی متیل بوتانویک

۹- اسیدهای چرب و مواد چربی:

اسیدهای کربوکسیلیک سیر شده یا سیر نشده زنجیری را اسیدهای چرب نیز می‌نامند، زیرا همولوگهای سنگین تر آنها مانند اسید پالمیتیک و اسید استئاریک در ساختمان مواد چربی شرکت دارند. چربی‌های معمولی استر اسیدهای چرب با گلیسرین می‌باشد و به همین دلیل آنها را گلیسرید می‌نامند.

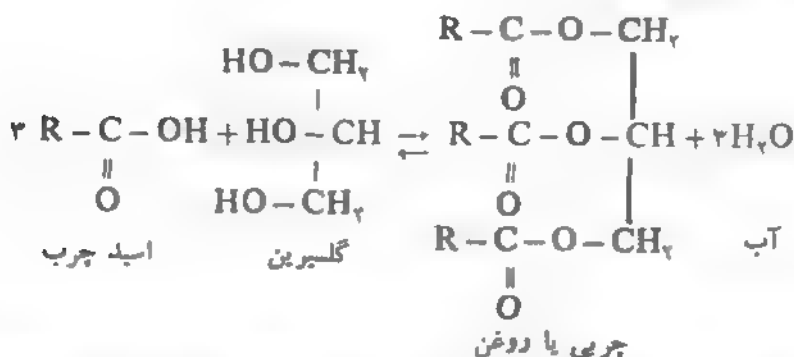


بدیهی است که می‌توان فرمول کلی $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ را برای این دو اسید و اسیدهای

سیر شده همولوگ با آنها نوشت.

۱- کلمه «اسید» را در آخر هم می‌توان ذکر کرد مانند متانویک اسید، اتانویک اسید

می‌دانید که گلیسرین يك الکل سه ظرفیتی است. بنابراین هر مولکول آن می‌تواند با سه مولکول اسید چرب در واکنش شرکت کند.



اگر بنیان‌های اسیدی متصل بمولکول گلیسرین مشابه باشند، گلیسرید را «ساده» و چنانچه این بنیان‌ها متفاوت باشند، گلیسرید را «مختلط» گویند.

اسیدهای چرب سیر نشده نیز می‌توانند با گلیسرین، گلیسرید تشکیل دهند. از مهم‌ترین اسیدهای چرب سیر نشده می‌توان اسید اولئیک را نام برد.



اسید استاریک $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$ ، يك اسید چرب با بنیان سیر شده است. از مقایسه اسید سیر نشده فوق با آن ملاحظه می‌شود که اسید اولئیک دارای يك پیوند دوگانه می‌باشد. گلیسرید حاصل از واکنش سه مولکول اسید اولئیک و گلیسرین را اولئین می‌نامند.

تهرین : معادله واکنش را بنویسید.

چربی‌ها و روغن‌ها را ممکن است از منابع حیوانی یا نباتی به دست آورد. روغن‌ها و چربی‌های نباتی معمولاً در دانه‌ها و میوه‌های گیاهی وجود دارند و از منابع مختلف به دست می‌آیند. از جمله می‌توان نارگیل، خرما، بادام زمینی، تخم پنبه، لوبیای سویا^۱، تخم آفتاب گردان و سایر دانه‌های نباتی را نام برد. برای به دست آوردن روغن از این دانه‌ها، ابتدا دانه‌ها را تمیز می‌کنند. سپس سلولهای روغنی آنها را در اثر فشار و حرارت درهم می‌شکنند و روغن را در اثر فشار و گاهی نیز به وسیله حلال‌های مناسب خارج می‌سازند. فاله دانه‌های روغنی (کجاله) به عنوان

۱ - اگر نسبت اسیدهای چرب سیر شده تشکیل دهنده گلیسرید از اسیدهای چرب سیر نشده بیشتر باشد گلیسرید مورد نظر در دمای معمولی جامد است و چربی نامیده می‌شود. اگر در ساختمان گلیسرید مقدار قابل ملاحظه‌ای اسید چرب سیر نشده وجود داشته باشد گلیسرید حاصل در دمای معمولی مایع است و روغن نامیده می‌شود.

خوراك دام مورد استفاده قرار می گیرد.

چربی های حیوانی به صورت ذخیره عذائی و همچنین به عنوان قسمتی از ساختمان بافت موحد زنده در حیوانات وجود دارد. این نوع چربی را به مقدار زیاد از گاو، گوسفند و بالین بدست می آورند. چربی های حیوانی را معمولا از طریق حرارت دادن بافت حیوانی محتوی آنها با آب استخراج می کنند. این عمل باعث شکافتن سلول های چربی و جمع شدن چربی مذاب بر روی سطح آب می شود.

روغن های سانی معمولا پس از استخراج اردها باید از عملیات دیگری بگذرند تا قابل مصرف به صورت ماده خوراکی باشند.

در صنایع روغن نباتی، پس از استخراج مواد چربی از دانه های روغن، آنها را به دقت تصفیه می نمایند. عملیات تصفیه شامل خشی کردن اسیدهای آزاد موجود در روغن، بی رنگ کردن و صاف کردن است. اغلب به علت آن که روغن های نباتی مایع سیر نشده هستند، می توانند درواکش های افزایشی حرکت کنند و به آسانی اکسیده، تیدروژنه و پابمیزه می شوند، بدین جهت خیلی زود فاسد می گردند و بوی نامطبوعی به خود می گیرند (تند شدن روغن).

تهرین : معادله تیدروژناسیون کامل اولئین را بنویسید .

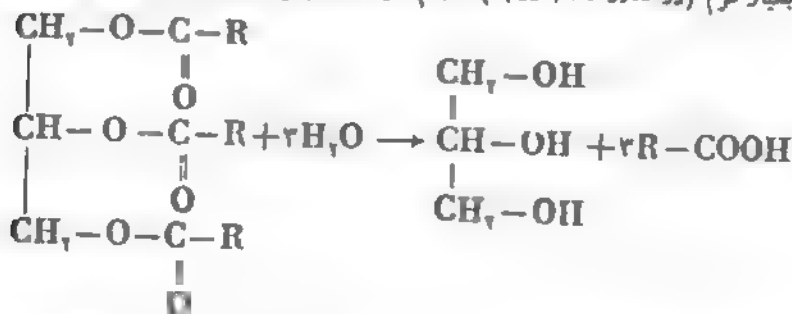
برای جلوگیری از فساد روغن های مایع، آنها را در برابر کاتالیزورهای مناسب (بیکل بسیار گرم) تیدروژنه و جامد می کنند. برای این منظور، روغن را تا ۱۵۰-۲۰۰ درجه گرم می کنند و تیدروژن را تحت فشار از درون روغنی که با کاتالیزور مخلوط شده است، عبور می دهد. بعد از خاتمه عمل کاتالیزور را از طریق صاف کردن جدا می سازند. در عمل تیدروژناسیون فقط قسمتی از اسیدهای سیر نشده به اسیدهای سیر شده تبدیل می شوند. معمولا تیدروژناسیون را آهسته ادامه می دهند تا روغنی با ضریب ذوب مناسب (حدود ۳۷ درجه) به دست می آید. زیرا مواد چربی موقتی در بدن به خوبی هضم می شوند که در درجه حرارت بدن مایع باشند و با شیرهای دستگاه گوارش به خوبی مخلوط گردند.

اغلب برای حالت بخشیدن به روغن های نباتی جامد از اسانس های ویژه و یک ماده رنگی مناسب مانند کاروتن نیز استفاده می کنند. کاروتن یکی از رنگهای نباتی است و وقتی به مقدار مناسب به روغن افزوده شود، آنرا به رنگ زرد درمی آورد. افزودن کاروتن به روغن های نباتی امتیاز دیگری نیز دارد. این ماده رنگی به سهولت به ویتامین A تبدیل می شود. بدین جهت می تواند ناحدودی کمبود ویتامینی روغن های نباتی را جبران کند.

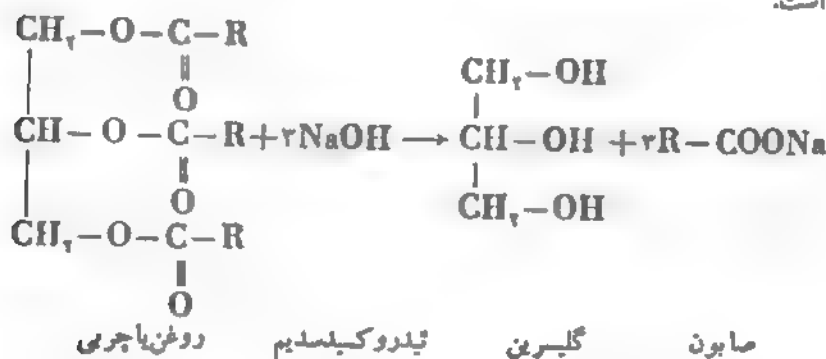
تیدرولیز چربی ها و روغن ها :

روغن ها و چربی ها نیز مانند هر استر دیگری تیدرولیز می شوند. اگر عمل تیدرولیز به کمک

بخار آب بسیار گرم (در حدود ۳۰۰ درجه) انجام شود، گلیسرین و اسید چرب حاصل می شود.



اسید چرب در سطح مایع جمع می شود و گلیسرین به صورت محلول در آب باقی می ماند. اسید چرب را اغلب برای تهیه شمع و همچنین صابونهای مخصوص مورد استفاده قرار می دهد. چنانچه عمل هیدرولیز در برابر بازهایی چون هیدروکسید سدیم و یا هیدروکسید پتاسیم صورت گیرد، عمل را «صابونی کردن» می نامند. زیرا ماده چربی به گلیسرین و نمک سدیم یا پتاسیم اسیدهای چرب تجزیه می شود. به طور کلی نمکهای قلیی اسیدهای چرب را «صابون» می نامند ولی معمولاً این نام فقط در مورد نمکهای قلیایی اسیدهای چرب که در آب محلولند و دارای خاصیت پاک کنندگی می باشند، به کار می رود. معمولاً نمکهای سدیم اسیدهای چرب سیر شده یا سیر نشده سخت تر از نمکهای پتاسیم مربوطه می باشند و حلالیت آنها نیز در آب کمتر است.



آزمایش تهیه صابون:

ایزار و مواد مورد نیاز: بشر، پایه و گیره و توری نموز، منبع حرارتی (جراغ گاز یا چراغ الکلی)، هم زن، روغن مناسب مانند روغن نباتی، محلول غلیظ سود (در حدود ۴۰ درصد) اتانول، نمک طعام.

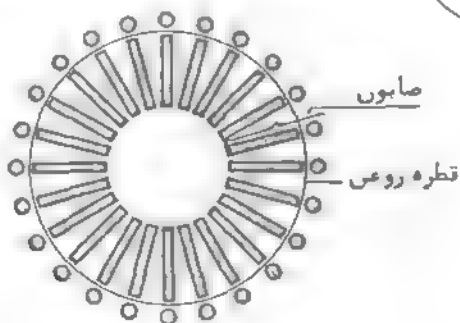
در حدود ۵۰^{CC} روغن نباتی در بشر بریزید و ۳۰^{CC} اتانول و ۱۵^{CC} محلول غلیظ سود به آن اضافه کنید. مخلوط را به ملایمت حرارت دهید و مرتباً هم بزنید. توده خنثی شکی

تشکیل می‌شود. در ظرف دیگری در حدود 150°C آب مقطر را تا نقطه جوش گرم کرده و توده خمیری شکل را در آن بریزید. 50°C محلول سیر شده نمک طعام به آن اضافه کنید. ظرف را در آب سرد خنک کنید. صابون خمیری شکل جمع شده در سطح را جدا کنید و پس از افزودن یک قطره عطر، به شکل مکعب درآورده بگذارید خنک شود.

علت ياك كنندگى مابون:

همان‌طور که قبلاً گفته شد، صابون محلولی از نمکهای قلبایی اسیدهای چرب میرشد با سیر شده با زنجیر بلند است. مولکول صابون شامل دوسراست. سرنمکی و سرئیدروکربی. سرنمکی مولکول قطبی است و درآب حل می‌شود ولی سر دیگر مولکول که زنجیر بلند منسکل از انمهای کرب و ئیدروژن است. غیرقطبی بوده و در روغن قابل حل است. اغلب چرکها نیز معمولا ذرات جامدی هستند که به وسیله مواد روغنی به پارچه یا بدن چسبیده اند و با شستوی ساده به وسیله آب برطرف نمی‌شوند. صابون می‌تواند. با خصلت دوگانه‌ای که دارد، مانند پی‌میان مولکولهای آب و لکه‌های روغن قر زگیرد به‌حوی که سرقطبی مولکول صابون متوجه مولکولهای آب و سرعیر قطبی آن متوجه مولکولهای روغن باشد. بدین ترتیب لکه چربی به کمک مولکول صابون از روی الباف پارچه و با احام دیگر به داخل آب کشیده می‌شود و به‌صورت

سر غیر قطبی غیر محلول در آب و محلول در روغن



همانطور که قبلاً متذکر شدیم، کلیه نمکهای فلزی اسیدهای چرب صابون هستند ولی فقط نمکهای قلیایی اسیدهای چرب در آب حل می‌شوند و خاصیت پاک‌کنندگی پیدا می‌کنند. صابون‌های معمولی در آب‌هایی که مقدار قابل توجهی از نمکهای فلزات قلیایی خاکی (مانند کلسیم، منیزیم و غیره) در بردارند، خوب کار نمی‌کند و خاصیت پاک‌کنندگی خود را از دست می‌دهند. زیرا صابون‌های محلول در حضور یون‌هایی چون کلسیم، منیزیم و غیره، به صورت صابون‌های غیر محلول در می‌آیند و رسوب می‌کنند.

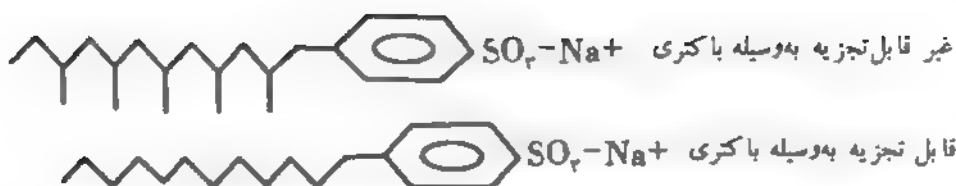


پاک‌کننده‌های غیرصابونی:

برای مرطوب کردن نقص با مرده فوق و رسیدن به امتیازات دیگر، امروزه از پاک‌کننده‌هایی که با «م کلی» پاک‌کننده‌های غیرصابونی» شاخته شده‌اند استفاده می‌شود. یک پاک‌کننده غیر صابونی بر ماسد صابون دارای یک سر نمکی که قطبی است و یک سر غیرقطبی تئروکربنی با زنجیر بلند می‌باشد. این پاک‌کننده‌ها برخلاف صابون در محاورت با یون‌هایی چون کلسیم و منیزیم رسوب نمی‌کند و خاصیت پاک‌کنندگی خود را حفظ می‌نماید. مواد فرعی بی‌شماری را که از نظایر و تصفیه دست می‌آیند، می‌توان برای تهیه پاک‌کننده‌ها مورد استفاده قرار داد. طول زنجیر تئروکربنی در این پاک‌کننده‌ها می‌بایستی به‌طور مناسب انتخاب شود. زیرا اگر زنجیر تئروکربنی خیلی کوتاه باشد، پاک‌کننده در آب جسی خوب حل می‌شود ولی در چربی‌ها غیر محلول است. برعکس اگر زنجیر تئروکربنی خیلی بلند باشد، پاک‌کننده در روغن‌ها به‌خوبی محلول است ولی در آب حل نمی‌شود.

آلودگی‌های ایجاد شده به وسیله پاک‌کننده‌های غیرصابونی:

می‌دانید که مواد طبیعی می‌توانند در چرخه زندگی وارد شوند. به‌عنوان مثال چربی‌های موجود در طبیعت که مولکول‌های آنها دارای شاخه فرعی هستند و صابون معمولی از آنها ساخته می‌شود، می‌تواند به وسیله باکتری‌ها تجزیه شود و به این ترتیب در چرخه زندگی وارد گردند. بعضی از انواع پاک‌کننده‌های غیرصابونی مانند پاک‌کننده‌ای که از دود سیل بتن ساخته می‌شود دارای شاخه فرعی هستند از حسن مواد طبیعی قابل تجربه به وسیله باکتری‌ها نمی‌باشد. بنابراین نه تنها کم این ماده غیرطبیعی ساخته دست بشر در طبیعت باعث آلودگی روزافزون آب‌ها می‌گردد. برای جلوگیری از آلودگی‌های روزافزون حاصل از این نوع پاک‌کننده‌های غیرطبیعی، هم‌اکنون در بسیاری از کشورها از پاک‌کننده‌هایی استفاده می‌شود که دارای شاخه فرعی نیستند.



اشکال اساسی دیگر وجود ترکیبات ففردار در پاک کننده های غیر صابونی است که برای جلوگیری از واکنش یونهای کلیم و منیزیم موجود در آب سخت با ماده پاک کننده، به آن اضافه می شود. این مواد در اعماق رودخانه ها و دریاچه ها رسوب کرده باعث رشد غیرهادی قارچها و جلبکها می شوند. مصرف اکسیژن محلول در آب به وسیله این موجودات باعث مرگ ماهی ها می شود.

موهها- همانطور که قبلاً اشاره شد، روغن ها و چربی ها همگی گلیسرید هستند در صورتیکه مومها استر اسیدهای چرب با الکل های سنگین از قیل میریسل الکل $(\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{OH})$ می باشند. به عنوان مثال، موم زنبور عسل که پالیتات میریسل به فرمول $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOC}_{25}\text{H}_{51}$ است، ذکر می شود.

۱۰- اسید الکل ها، ایزومری نوری (Optical isomerism)

بسیاری از ترکیبات آلی دارای دویا چند عامل شیمیایی در مولکول می باشند. به عنوان نمونه می توان اسید الکل ها را ذکر کرد. در این ترکیبات، همانطور که از اسم آنها پیداست، عامل اسید و عامل الکی توأماً در مولکول وجود دارند. یکی از مهمترین اسید الکل ها، اسید لاکتیک $(\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH})$ است که گاهی آن را اسید α - تیدروکسی پروپیونیک می نامند!

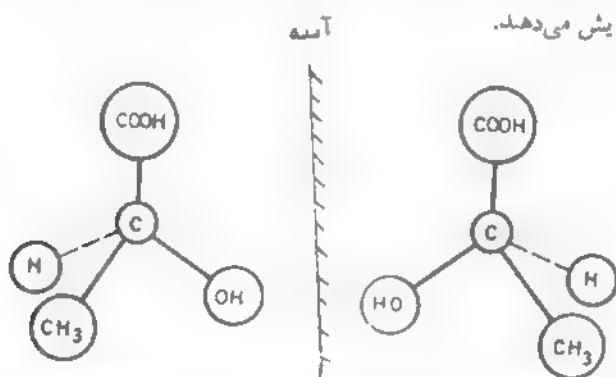


۱- در این نامگذاری، اتم کربنی که بلافاصله پس از عامل اسیدی قرار می گیرد، اتم کربن α و اتم کربن های بعدی به ترتیب β ، γ و غیره خوانده می شوند.



* اسید لاکتیک ایزومر دیگری به فرمول $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ به نام اسید β - تیدروکسی پروپیونیک نیز دارد.

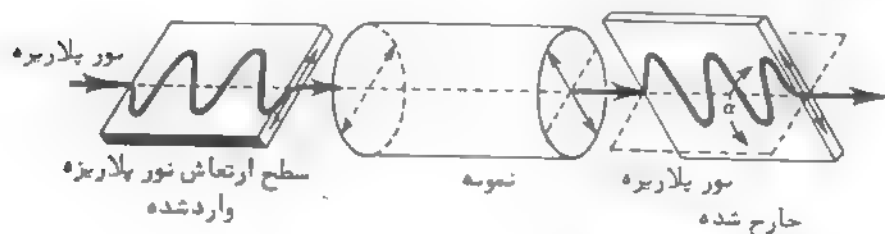
۵- این اسید مطابق دستورایوپاک اسید ۲- تیدروکسی پروپانویک است. یکی از ویژگیهای اسید لاکتیک در این است که دارای یک اتم کربن «نامتقارن» می باشد. اتم کربن نامتقارن اتم کربنی است که ۴ چهار گروه مختلف پیوند داشته باشد. (اتم کربن نامتقارن در فرمول اسید لاکتیک به وسیله یک ستاره مشخص شده است). به طور کلی ترکیباتی که نامتقارن باشند، نوع جدیدی از ایزومری موسوم به «ایزومری نوری» را پدید می آورند. ایزومرهای نوری می توانند فعالیت نوری داشته باشند. یعنی می توانند سطح پوسان «پolarizer» را به راست یا به چپ بچرخانند. ساده ترین ترکیبات نامتقارن آنهایی هستند که در مولکول خود مانند اسید لاکتیک یک اتم کربن نامتقارن داشته باشد. آرایش فضایی گروههای مختلف را برای ایزومرهای اسید لاکتیک به صورت زیر نمایش می دهد.



همان صورت که نشان داده شده است. ایزومرهای نوری اسید لاکتیک تصویر یکدیگر در آینه مسطح می باشند. ایزومری که سطح نور پلاریزه را به راست می چرخاند، ایزومر راست گرد^۲ نامیده می شود. ایزومر دیگر سطح نور پلاریزه را به همان اندازه ولی در جهت مخالف یعنی به

۱- در میزان سالهای پیش با نور پلاریزه آشنا شده اید.

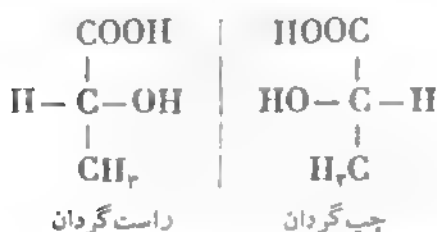
برای تعیین میزان فعالیت نوری، معمولاً ماده مورد آزمایش را در لوله ای وارد کرده و در داخل آن نور پلاریزه عبور می دهد و ایزوی میزان چرخش سطح ارتعاش نور پلاریزه، درجه فعالیت نوری آنرا تعیین می کنند.



Dextrorotatory - α

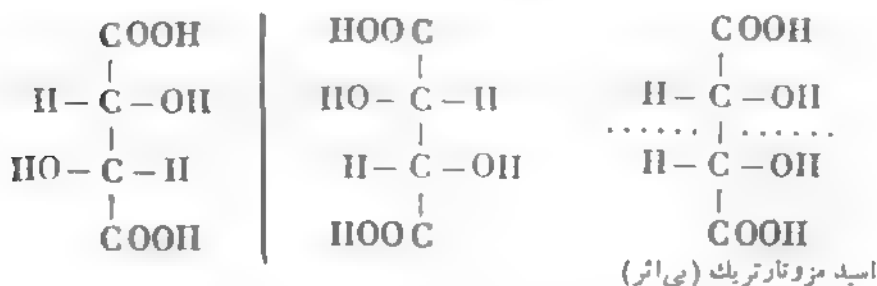
چپ می چرخاند (در خلاف جهت عقربه‌های ساعت) و بدین جهت آنرا چپ گردان^۱ می نامد. پروم‌های نوری اسید لاکتیک در کلیه حواص فیزیکی خود به استدی اثر بر نور پلاریزه بکدیگر مشابهد.

سایش ایزومرهای نوری اسید لاکتیک در فضا مشکل است. در اکثر موارد از فرمولهای سطح استفاده می کنند. در این فرمولها ساختمان مولکولی ترکیب به نحوی ترسیم می شود که انمهای کربن از بالا به پایین در زیر یکدیگر قرار می گیرند. عامل اسیدی معمولاً در بالا نوشته می شود. در این شرایط، اگر عامل الکلی (گروه OH) درست راست این ستون کربنی قرار گیرد، آن را اسید لاکتیک راست گردان و چنانچه عامل الکلی را درست چپ ستون کربنی قرار دهند. آن را اسید لاکتیک چپ گردان می نامند.



مخلوط مساوی از ایزومرهای راست گردان و چپ گردان را راسمیک^۲ می نامد و بر نور پلاریزه اثری ندارد زیرا هر قدر یکی از ایزومرها سطح نور پلاریزه را به دست بچرخاند. ایزومر دیگر به همان اندازه سطح نور پلاریزه را به چپ می چرخاند.

اسید تارتریک یکی دیگر از اسیدالکلهایی است که دو اتم کربن نامتقارن مشابه در مولکول دارد. اسید تارتریک، اسید الکلی با چهار اتم کربن است، که دارای دو عامل اسیدی و دو عامل الکلی است. فرمولهای سطح برای ایزومرهای اسید تارتریک به صورت زیر نشان داده می شوند.



Laevorotatory — ۱

Racemic — ۲

اسید تارتریک راسمیک = ۵۰٪ ایزومر چپ گردان + ۵۰٪ ایزومر راست گردان

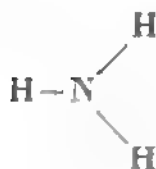
در مورد اسید نتریت نیز همان طور که نشان داده شده است، ایزومرهای ر سب گردن و چپ گردان تصویر یکدیگر در يك آینه مسطحه. علاوه بر این دو ایزومر که مماثلت نوری دارند، یعنی يکی سطح نور پلاریزه را به راست و دیگری به چپ می چرخانند، ایزومر دیگری نیز وجود دارد که بر نور پلاریزه مؤثر نیست و اصطلاحاً «مرو mezo» به «بی اثر» خوانده می شود. زیرا مولکول این ایزومر برخلاف دو ایزومر دیگر متقارن است (مولکول اسید مزو تارتریک دارای يك سطح تقارن است. سطح تقارن سطحی است که مولکول را به دو نیمه مولکول کاملاً مشابه تقسیم کند. این سطح به وسیله يك خط نقطه چین نشان داده شده است). سه عبارت دیگر نیمی از مولکول تصویر نیمه دیگر در آینه می باشد.

بدیهی است که محلول مساوی از ایزومرهای راست گردان و چپ گردان اسید نتریت، راسمیک نامیده می شود.

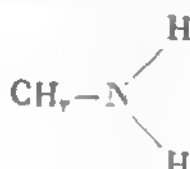
آمین ها و آمیدها

۱۱- آمین ها :

چنانچه تئردروژن های آمونیاک را يکی پس از دیگری به وسیله گروه های متیل حاشین سازیم، به ترتیب مونومیل آمین، دی متیل آمین و تری متیل آمین به دست می آید.

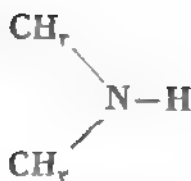


آمونیاك

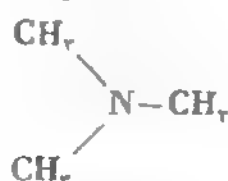


مونو متیل آمین

(آمین نوع اول)



دی متیل آمین
(آمین نوع دوم)

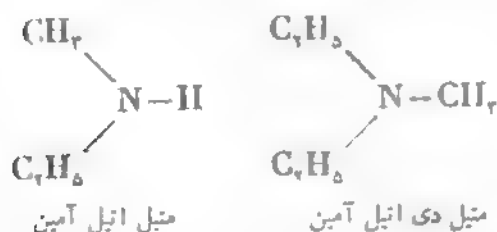


تری متیل آمین
(آمین نوع سوم)

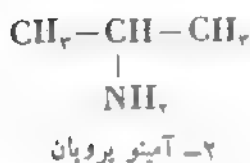
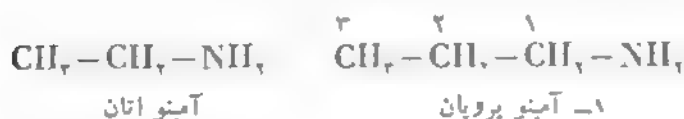
به طور کلی هرگاه به جای يك تئردروژن آمونیاك، يك نیتروژن آلی قرار گیرد، آمین نوع اول، هرگاه به جای دو یا سه تئردروژن آمونیاك، دو یا سه نیتروژن آلی قرار گیرد، آمین نوع دوم یا سوم

بدید خواهد آمد.

همانطور که نشان داده شده است، برای نامیدن آمین‌ها، بدروش معمولی، ابتدا نام گروه، الکیل موجود بر روی نیتروژن و سپس کلمه «آمین» را ذکر می‌کند. اگر گروه‌های الکیل موجود بر روی نیتروژن متفاوت باشند، نام هر یک به‌طور جداگانه ذکر می‌شود. مانند:



بدروش آیوپاک، برای نامیدن آمین‌های نوع اول، بلندترین زنجیر کربنی را مشخص و آنرا به عنوان بدرو کربن اصلی انتخاب می‌کند. محل گروه NH_2 (گروه آمینو) را بر روی زنجیر اصلی به وسیله کوچکترین عدد ممکن مشخص می‌سازند.



راحتی که نامگذاری آمین‌ها، بدویزه آمین‌های نوع دوم و سوم بدروش آیوپاک خیلی مشکل است، هنوز هم در بسیاری از موارد بدروش قدیمی و معمولی نامگذاری استفاده می‌کند. آمین‌ها بر ماسد آمونیاک دارای خاصیت بازی هستند. خاصیت بازی آمونیاک و آمین‌ها را می‌توان بدوجود یک جفت الکترون آزاد (جفت الکترون غیریونیدی) بر روی نیتروژن است داد و بدکمک همین جفت الکترون آزاد است که می‌تواند پروتون جذب کند و به یونهای آمونیم تبدیل شوند.



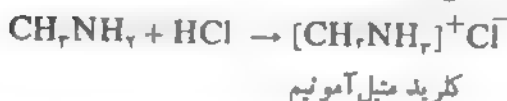
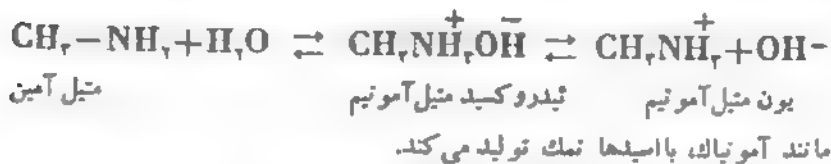
یون آمونیم پروتون آمونیاک



یون متیل آمونیم پروتون متیل آمین

برخی خواص آمینهای نوع اول

متیل آمین ساده‌ترین آمینهای نوع اول است. در درجه حرارت معمولی گازی شکل است و بوی شبیه به بوی آمونیاک دارد، به خوبی در آب حل می‌شود. محلول یا بخارات آن کاغذ تورنسل قرمز را آبی می‌کند. واکنش آن را با آب می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

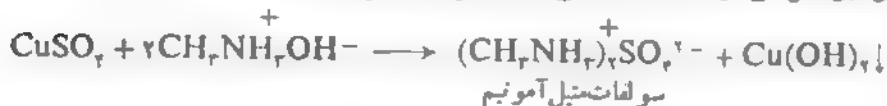


تعریف: در کلرید متیل آمونیم نوع پیوندهای نیتروژن را مشخص کرده و نیز تعداد آنها را معین نماید.

آزمایش نشان می‌دهد که اگر محلول آمونیاک را در محلول سولفات مس بریزیم، ابتدا رسوب فیروزه‌ای رنگ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ تشکیل می‌شود با حل شدن رسوب در زیاده آمونیاک کمپلکس نیلی رنگی پنام مایع شواپتزر^۱ تولید می‌گردد.



حال اگر محلول متیل آمین در آب را به محلول سولفات مس بیافزاییم، در این مورد نیز ابتدا همان رسوب فیروزه‌ای رنگ تشکیل می‌شود (تیتر و کسید مس) سپس این رسوب در زیاده متیل آمین حل می‌گردد و محلول آبی تیره رنگی پدید می‌آید.



متیل آمین برخلاف آمونیاک، در هوا ماسعله زرد رنگی به آسانی می‌سوزد و هدی اکسید کربن.



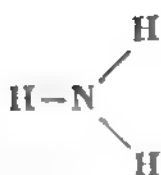
تعریف: آیا میتوان واکنش فوق را از راه تغییرات علدا کسیداسیون و احیاء موازنه کرد؟

چگونه؟

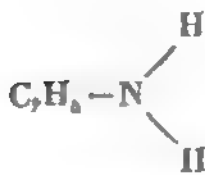
ایلیس یا فیل آمین ساده‌ترین آمین معطر است که از حامش کردن یکی ر تیتر و کسیدهای

۱- از حل کردن پنبه در محلول غلیظ مایع شواپتزر ابریشم مصنوعی شواپتزر می‌سازند.

آمونیاك به وسیله يك گروه فیل (C_6H_5-) به دست می آید.



آمونیاك



فیل آمین یا انیلین

همانطور که در بالا یادآوری شد، خاصیت بازی آمونیاك و آمین ها به وجود جفت الکترون آزاد مرروی نیتروژن نسبت داده می شود. در متیل آمین، خصلت الکترون دهنده گی گروه متیل لکترنهای پیوندی $C-N$ را به سمت نیتروژن می راند و تراکم الکترونی را در اطراف نیتروژن افزایش می دهد. بنابراین الکترونهای آزاد نیتروژن آسان تر می توانند پروتون جذب کنند و در نتیجه قوت بازی متیل آمین از آمونیاك بیشتر است. در آیلین برعکس، همانطور که در مورد فل دیده شد، حلقه بنزنی الکترون را به خود جذب می کند، و تراکم الکترونی را در اطراف نیتروژن کاهش می دهد. در نتیجه الکترونهای آزاد نیتروژن بیش از پیش به حلقه بنز نزدیک می شوند و مشکل تر می توانند پروتون جذب کنند. بنابراین قوت بازی فیل آمین از آمونیاك کمتر است.

قوت بازی هر باز را از دوی مقدار ثابت تفکیك بازی K_B آن می توان شناخت.

هر قدر K_B برای ترکیبی بزرگتر باشد، باز قوی تر است. در مورد محلول متیل آمین در

آب داریم:



$$K_B = \frac{[CH_3-NH_3^+][OH^-]}{[CH_3-NH_2][H_2O]} = 4.4 \times 10^{-4}$$

مقدار K_B برای آمونیاك و آنیلین به ترتیب در حدود 1.8×10^{-5} و 4×10^{-10} است.

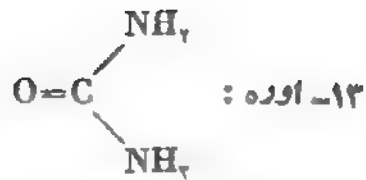
۱- به یاد دارید که در مورد محلول يك اسید (HA)، ثابت تفکیك اسیدی (K_A) آن

در آب به صورت زیر بررسی می شود:

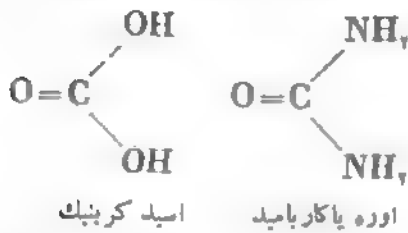


$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

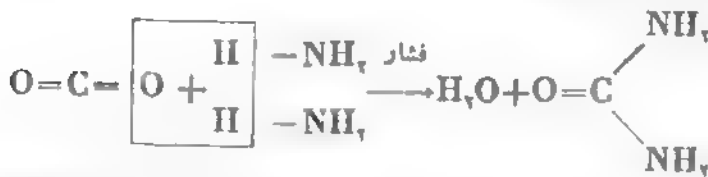
نظیر این اصطلاح را برای محلول باز در نظر می گیرند و ثابت تفکیك باز را با K_B نشان می دهد.



اوره یا کاربامید را می‌توان به‌عنوان مشتق عاملی اسید کربنیک به‌حساب آورد. چنانچه دو گروه OH در اسید کربنیک به‌وسیله دو گروه NH_2 جانشین شود، اوره به‌دست می‌آید.



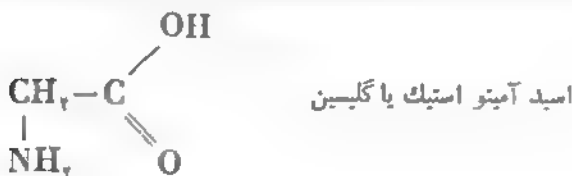
اوره ماده‌ای است بی‌رنگ، جامد متبلور و محلول در آب، نخستین ترکیب آلی است که از مواد معدنی در آزمایشگاه ساخته شده است. امروزه مقادیر قابل توجهی اوره را در صنعت از حرارت دادن دی‌اکسید کربن با گاز آمونیاک تحت فشار زیاد می‌سازند. (به‌همین روش در کارخانه کود شیمیایی شیراز اوره ساخته می‌شود).



اوره به‌عنوان کود شیمیایی و در تهیه برخی مواد دارویی و پلاستیکها مصرف فراوان دارد.

۱۴- آمینو اسیدها و پروتئین‌ها :

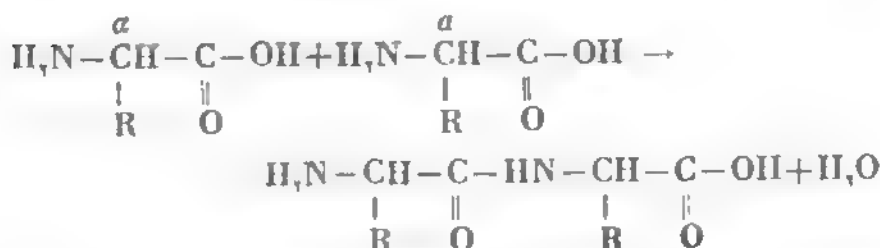
اگر در ساختمان اسیدهای کربوکیلیک، یک گروه آمینی NH_2 وارد شود، ترکیب حاصل را آمینو اسید می‌نامند. در آمینو اسیدهای مهم، عامل آمین بر روی اتم کربنی که بلافاصله بعد از عامل اسیدی قرار گرفته است، مستقر می‌باشد (این اتم کربن را همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، اتم کربن α می‌نامند). بدین جهت، این آمینو اسیدها، α -آمینو اسید خوانده می‌شوند. ساده‌ترین آمینو اسیدها اسید آمینو استیک است که به گلیسین (glycine) یا گلی کوکول نیز شهرت دارد.



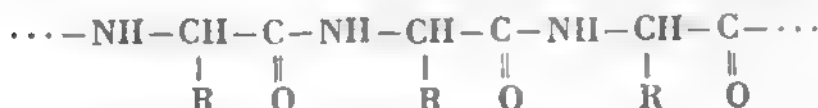
همان طور که ملاحظه می شود، يك آمینو اسید، دارای يك سر اسیدی و يك سر بازی است. بدین جهت این امکان وجود دارد که دمولکول آمینو اسید با زدن يك مولکول آب با یکدیگر پیوند یابند و ترکیبی پدید آورند که دارای عامل $\text{C}-\text{NH}$ می باشد. این عامل را

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

اصطلاحاً عامل پپتیدی (peptide) می نامند. در این واکنش، عامل اسیدی از يك مولکول آمینو اسید با عامل آمینی از مولکول دیگر عمل می کند.

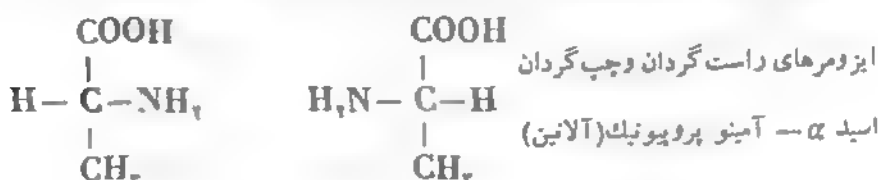


ترکیب حاصل را يك دی پپتید (dipeptide) می نامند. در این ترکیب باره هم يك عامل اسیدی آزاد و يك عامل آمینی آزاد وجود دارد و خواهد توانست از سر اسیدی خود با عامل آمینی آمینو اسیدهای دیگر و از سر آمینی با عامل اسیدی از آمینو اسیدهای دیگر، از طریق تشکیل پیوندهای پپتیدی متحد گردد. بدین ترتیب مولکولهای بزرگی با زنجیرهای بسیار بلند موسوم به پلی پپتید (polypeptide) که همان پروتئین (proteine) ها باشد، تشکیل می شود. با این يك پلی پپتید یا پروتئین دارای ساختمان زیر است.



وقتی يك ماده پروتئینی را هیدرولیز می کنند، پیوندهای پپتیدی شکسته می شوند و آمینو اسیدهایی که ساده ترین اجزاء ساختمانی پروتئین ها هستند، نتیجه می گردند.

تمام آمینو اسیدها (به استثنای اسید α - آمینو استیک)، حداقل، دارای يك اتم کربن متفاوت می باشد (اتم کربن α) و با این می تواند به ایزومرهای فعال نوری راست گردان و چپ گردان تجربه شوند. به عنوان نمونه، آرایش گروههای مختلف برای ایزومرهای نوری آمینو اسیدی موسوم به آلانی (اسید α - آمینو پروپیونیک) در زیر نشان داده می شود.

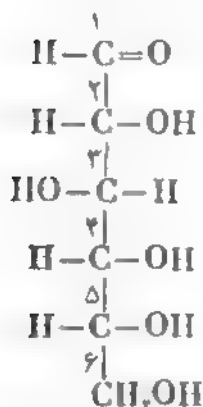


تیدرانه‌های کربن

قد معمولی، نشاسته و سلولر دسته دیگری از مواد هستند که دارای چلین عامل می‌باشند. این دسته مواد به خاطر آن که در اغلب موارد دارای فرمول عمومی $C_x(H_2O)_y$ می‌باشد، تیدرانه‌های کربن نامیده شده‌اند.

۱۵- گلوکز

یکی از مهمترین تیدرانه‌های کربن گلوکز (glucose) است که دارای فرمول مولکولی $C_6H_{12}O_6$ می‌باشد. آزمایشها و تحقیقات اولیه نشان داده است که این ماده دارای پنج عامل الکلی و یک عامل آلدیدی است و فرمول گسترده آن را می‌توان به صورت زیر نوشت:



بدین ترتیب گلوکز به خاطر آن که یک قد شش کربنی دارای عامل آلدیدی است، آلدوهگتوزور نام گرفت.

این فرمول گسترده نشان می‌دهد که کربن‌های شماره ۲، ۳، ۴ و ۵ نامتقارن هستند. بنابراین وجود ۱۶ ایزومر نوری^۱ برای گلوکز پیش‌بینی می‌شود. آزمایش نیز این موضوع را تأیید کرده و گلوکز معمولی یکی از این ۱۶ ایزومر است. آزمایشها و تحقیقات دیگر خواص دیگری را برای گلوکز نشان داده که با فرمول بالا مطابقت ندارد. از جمله:

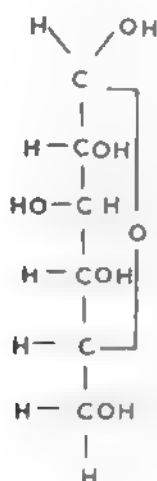
الف- گلوکز معرف شیب را ارعواسی می‌کند و با سولفیت تیدروژن سدیم نیز رسوبی تولید نمی‌نماید (دلیل بر عدم وجود عامل آلدیدی).

۱- آزمایشهای مختلف نشان داده است که اگر ترکیبی دارای n اتم کربن نامتقارن باشد، حداکثر تعداد ایزومرهای نوری آن 2^n خواهد بود.

ب- اگر گلوکز معمولی را در آب حل کنیم و محلول حاصل را در دمای بالاتر از 98° متبلور کنیم، بلورهای به دست می آید که از نظر برخی خواص با گلوکز اولیه تفاوت دارد. در جدول زیر نقطه دوب و میزان چرخش نور پلاریزه محلول شده است:

| نقطه دوب | میران چرخش نور پلاریزه محلول |
|---|------------------------------|
| از $112^{\circ} +$ تدریجاً تنزل کرده به $52/7^{\circ} +$ می رسد | ۱۴۶' |
| از $19^{\circ} +$ تدریجاً ترقی کرده به $52/7^{\circ} +$ می رسد | ۱۵۵' |

وجود چنین شکلهای بلوری همچنین خواص ذکر شده در قسمت الف نمی تواند به وسیله فرمول گسترده پیشنهاد شده در صفحه قبل نشان داده شود، به همین دلیل و دلایل دیگر فرمول گلوکز را به صورت حلقوی در نظر می گیرند. به این ترتیب که تیدروژن عامل الکلی موجود بر روی اتم کربن شماره ۵ می تواند بر روی اکسیژن عامل آلدهیدی منتقل شود و بک عامل OH دیگر به وجود آورد. اکسیژن عامل الکلی مربوط به اتم کربن شماره ۵ نیز با اتم کربن عامل آلدهیدی پیوند می یابد. در نتیجه در ترکیب حاصل ظاهراً عامل آلدهیدی وجود نخواهد داشت و به همین علت نمی تواند بر معرف شیف اثر داشته باشد!



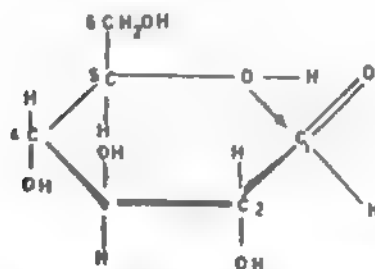
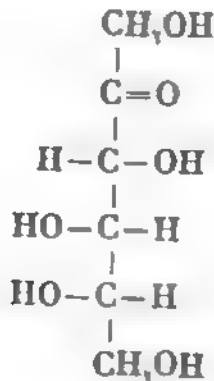
۱- انتقال تیدروژن از موقعیت شماره ۵ به موقعیت شماره ۱ و حلقوی شدن مولکول به

در صورت زیر ممکن است :

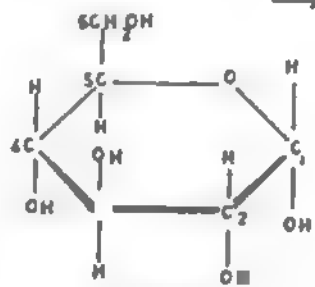
←

۱۶- فروکتوز (fructose)

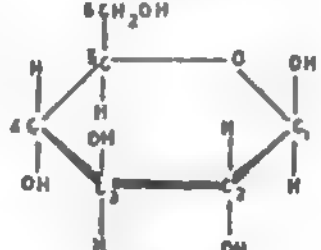
یکی دیگر از قندهای ساده است که بیشتر در میوه‌های شیرین یافت می‌شود و به ندرت در کربن قدش کربنی به‌شمار می‌رود که دارای پنج عامل الکلی است. ولی برخلاف گلوکز که یک قند آلدیدی است، فروکتوز دارای یک عامل سنی می‌باشد و بدین جهت از جمله قندهای سنی به‌شمار می‌رود و متوهگروز نامیده می‌شود. فرمول گسترده فروکتوز را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



چگونگی تشکیل گلوکزهای حلقوی α و β از D-گلوکز



گلوکز نوع α



گلوکز نوع β

همانطور که ملاحظه می‌شود اختلاف گلوکز α و β در آرایش فضایی گروه‌های موجود بر روی اتم کربن شماره یک است

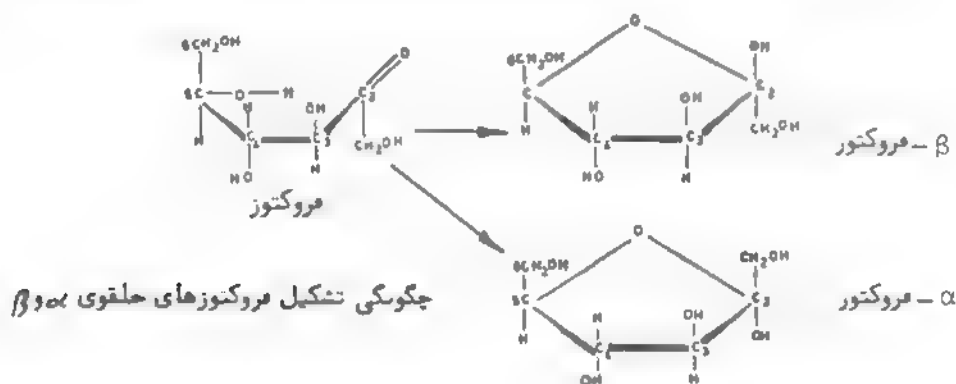
در صدد بخاطر سپردن این فرمول‌ها نباشید.

خواص گلوکز ۱ با فرمول α گلوکز و خواص گلوکز ۲ با فرمول β گلوکز مطابقت دارد. تحقیق نشان می‌دهد که در محلول‌های آبی، گلوکزهای α و β و همچنین گلوکز با ساختمان زنجیری پایکدیگر در حال تعادلند. معمولاً غلظت گلوکز زنجیری در حال تعادل بسیار کم است.

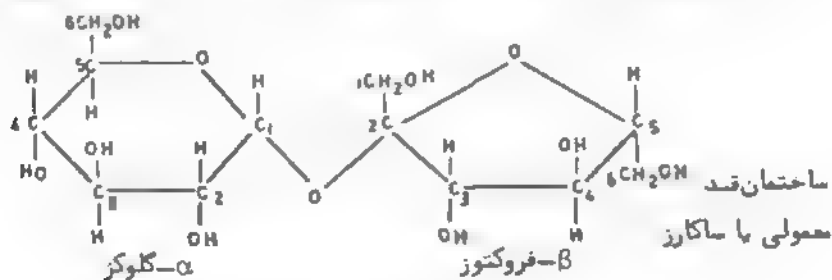
این فرمول شان دهنده وجود ۳ اتم کربن نامتقارن و در نتیجه امکان پیدایش ۸ ایزومر وری است که فروکتوز معمولی یکی از این هشت ایزومر به شمار می رود .
فروکتوز نیز می تواند به صورت حلقوی درآید . در این مورد برخلاف گلوکز که حلقه ای شش گوش تشکیل می دهد ، حلقه ای پنج گوش تشکیل می شود .^۱

۱۲- دوقندی ها :

گلوکز و فروکتوز را قند ساده می دابیم زیرا می توان آنها را تیدرولیز کرد . به عارت دیگر از تیدرولیز آنها قند ساده تری به دست نمی آید . این نوع قند را يك قندی یا مونوساکارید (monosaccharide) می نامند . عده ای از تیدراتهای کربن از دو مولکول قند ساده تشکیل شده اند و از تیدرولیز آنها دو مولکول قند ساده به دست می آید . ساکارز $C_{12}H_{22}O_{11}$ یا قند معمولی (Sucrose) یکی از دوقندیهای یادی ساکاریدها (disaccharide) است و در اثر تیدرولیز به دو مولکول قند ساده یعنی يك مولکول گلوکز و يك مولکول فروکتوز تبدیل می شود.^۲



۲- در مولکول ساکارز يك مولکول α - گلوکز و يك مولکول β - فروکتوز از طریق دگر کرده OH (یکی OH موجود بر روی کربن شماره ۱ در α - گلوکز و دیگری OH موجود بر روی کربن شماره ۲ در β - فروکتوز) با حذف يك مولکول آب متحد شده اند .



در صدد حفظ کردن فرمولهای فوق نباشید .

از دوقدی‌های مهم دیگر لاکتوز (Lactose - قند شیر) و مالتوز (maltose) را نام می‌بریم. لاکتوز در اثر یدرولیز به دو مولکول قند ساده یکسی‌گلوکز و دیگری گالاکتوز (galactose) تبدیل می‌شود در صورتیکه از یدرولیز يك مولکول مالتوز فقط دو مولکول گلوکز به دست می‌آید.

۱۸- چند قندی‌ها (پلی‌ساکاریدها Polysaccharides):

نشاسته و سلولز پلی‌مرهای گلوکز هستند و به همین دلیل بر اثر یدرولیز به چندین مولکول گلوکز شکسته می‌شوند. نشاسته و سلولز برخلاف گلوکز بی‌مزه هستند و در آب حل نمی‌شوند.

نشاسته $(C_6H_{10}O_5)_n$ در بسیاری از سلولهای گیاهی به عنوان ذخیره گیاهی یافت می‌شود. سیب‌زمینی، ذرت، برنج و غیره منبع استخراج نشاسته هستند. چنانچه نشاسته را یدرولیز کند، به مالتوز که یکی از دوقدی‌هاست تبدیل می‌شود. چنان‌که دیده شد از یدرولیز مالتوز نیز دو مولکول گلوکز به دست می‌آید. از یدرولیز نشاسته بر اثر جوشاندن با اسیدهای معدنی دقیق، مستقیماً گلوکز به دست می‌آید.

سلولز (Cellulose) نیز مانند نشاسته دارای فرمول کلی $(C_6H_{10}O_5)_n$ است و از سازنده‌های اصلی چوب و الیاف نباتی چون پنبه و کف به شمار می‌رود.

سلولز به مقدار قابل توجهی به وسیله حیوانات مصرف می‌شود ولی عده معدودی از آنها آنزیم‌هایی دارند که می‌توانند سلولز را به يك قندی‌ها بشکنند تا قابل جذب حیوان باشد. سلولز در نتیجه یدرولیز اسیدی به گلوکز تبدیل می‌شود. بعضی از میکرو اورگانسیم‌ها می‌توانند سلولز را به اجزاء کوچک‌تر تجزیه نمایند. همین میکرو اورگانسیم‌ها مسئول تخمیر مواد سلولزی هستند که در نتیجه متان و گاز دی‌اکسید کربن تشکیل می‌گردد.

سلولز مواد کاربرد فراوانی دارد و در تهیه کاغذ، فیلم‌های مختلف، مواد پلاستیکی و مواد منفجره به کار می‌رود. مقدار قابل توجهی استات سلولز را از اثر اسید استیک، ایندرید استیک و اسید سولفوریک غلیظ بر سلولز به دست می‌آورند.

نیترات سلولز را نیز از اثر اسید نیتريك و اسید سولفوریک بر سلولز تهیه می‌کنند. نیترات سلولز در تهیه بعضی از مواد پلاستیکی مصرف می‌شود ولی بسیار قابل اشتعال است. نری نیترات سلولز به عنوان ماده منفجره مصرف می‌شود (پنبه باروتی).

همان‌طور که اشاره شد، نشاسته و سلولز هر دو در اثر یدرولیز به گلوکز تجزیه می‌شوند ولی باید توجه داشت که میان این دو ترکیب تفاوت مهمی از نظر ساختمانی وجود دارد (منظور چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگر است). ظاهراً در سلولز، مولکولهای β -

گلوکز به یکدیگر پیوند یافته و در نشاسته، مولکولهای α - گلوکز به یکدیگر متصلند^۱.

پوشش و تمرین

۱- اگر از ۱ - پروپانول به کمک اسید سولفوریک غلیظ آب بگیریم چه ماده‌ای به دست می‌آید؟

اگر ماده حاصل را مجدداً با آب ترکیب کنیم چه ماده‌ای تولید خواهد شد؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۲- از تأثیر ۳/۷ گرم الکل یک عاملی سیر شده با سدیم، 56°C گاز هیدروژن در شرایط متعاری آزاد شده است. جرم مولکولی و فرمول مولکولی الکل را مشخص کنید و گسترده کلیه ایزومرهای آن را بنویسید.

۳- نقطه جوش استالید 21°C ، اتانول 78° و اتیلن گلیکول 197° است. چه علتی برای تفاوت زیاد نقطه جوش این سه ماده در نظر می‌گیرید؟

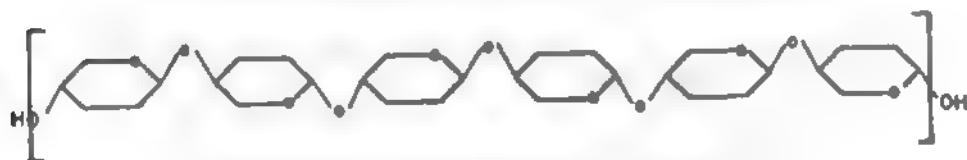
۴- الکل‌های زیر را بر حسب کم شدن سرعت واکنش آن‌ها با اسید کلریدریک درمجاورت کلریدروی مرتب کنید:



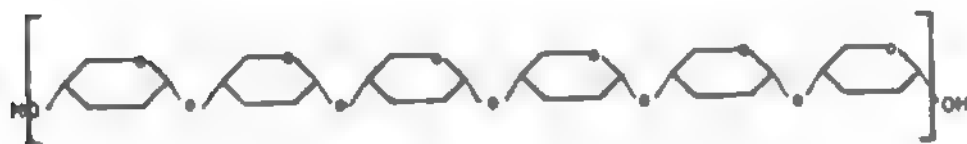
۵- ماده شیمیایی به فرمول $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ در واکنش با سدیم فلزی هیدروژن آزاد می‌کند و با اسید کلریدریک و کلرید روی به سرعت شیری رنگ می‌شود. فرمول ساختمانی آن را مشخص کنید.

۶- 100°C محلول گلوکز ۱۰۸ گرم در لیتر را تخمیر الکلی کرده‌ایم. درجه الکلی

۱- ساختمان مولکول سلولز و نشاسته را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگر در سلولز



چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگر در نشاسته

مابیع تولید شده را حساب کنید ($D=0.8$) .

۷- از اکسیداسیون 100°C متیل الکل خالص ($D=0.8$)، 120 گرم محلول 25% درصد فرمالدئید به دست آمده است. بازده (راندمان) عمل را حساب کنید.

۸- چرا قوت اسیدی اسید فرمیک از اسید استیک بیشتر است؟

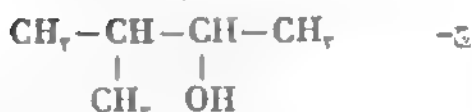
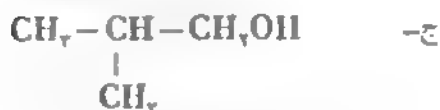
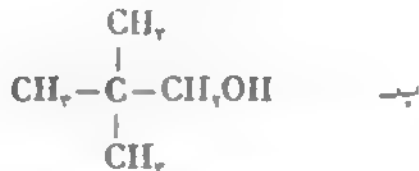
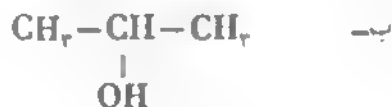
اسیدهای زیر را به ترتیب قوت اسیدی مرتب کنید و فرمول آنها را بنویسید.

اسیدتری کلرواستیک ، اسیدتری دیوئورواستیک ، اسید متوکلرواستیک.

۹- یک ترکیب شیمیایی با فرمول مولکولی $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$ در واکنش با سدیم فلزی شرکت نمی کند ولی در واکنش با محلول سودسوزآور استات سدیم می دهد . فرمول ساختمانی این ماده را مشخص کنید.

۱۰- الکل های زیر را براساس خواص مشابه به دو دسته تقسیم کنید و علت انتخاب خود

را توضیح دهید . کدامیک از این الکلها دارای ایزومر مؤثر بر نور پلاریزه است ؟ چرا ؟



۱۱- ماده شیمیایی با فرمول $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ برنور پلاریزه مؤثر است. فرمول گسترده و نام آن

را بنویسد.

۱۲- اسیدی است بهر مول $C_8H_8O_4$ که بر بود پلازیزه مؤثر است. فرمول ساختمانی آنرا مشخص کنید.

۱۳- آبلبن در آب خالص بهتر حل می شود یا آبی که دارای مقدار کمی اسید است؟ چرا؟

۱۴- گسترده ایزومری از هپتان (C_7H_{16}) را بنویسد که دارای کربن نامتقارن باشد. نام این ماده را بنویسد.

۱۵- کدام يك از مواد زیر نقطه جوش بالاتری دارد؟ چرا؟

الف- بوتنول $CH_3(CH_2)_3OH$ یا دی اتیل اتر $C_2H_5-O-C_2H_5$

ب- کرپول $C_2H_5-CH(CH_3)-CH_2OH$ یا متیل . متیل اتر $C_2H_5-O-CH_3$

پ- اسید پروپانوئیک C_2H_5COOH یا استات متیل CH_3COOCH_3

۱۶- محلولی که دارای ۵/۱ مولار اسید موکلرواستیک است به وسیله کاغذ pH مورد آزمایش قرار گرفته و در نتیجه غلظت یون H^+ در آن $10^{-2} \times 1/2$ مولار محاسبه شده است. مقدار ثابت اسیدی K_A را محاسبه کنید و آنرا با K_A اسید استیک مقایسه نمایید (K_A برای اسید استیک $10^{-5} \times 1/8$ است). این تفاوت را چگونه توجیه می کنید؟

۱۷- در تهیه استات متیل را اسید استیک و متنول. مقدار استر در حالت تعادل کم است. ما توجه به اصل لوشاتلیه. چگونه می توان مقدار استات متیل را زیاد کرد؟



۱۸- فل معمولی را در نظر بگیرید

الف) زاویه $C-O-H$ را با توجه به اریترالهی که اکسیژن در ترکیانش به کار می برد. به طور تقریبی پیش گویی کنید.

ب) د توجه به این که دمای جوش سرن $80^\circ C$ است، درجه جوش فل بالاتر است یا پایین تر؟ نظر خود را توجیه کنید.

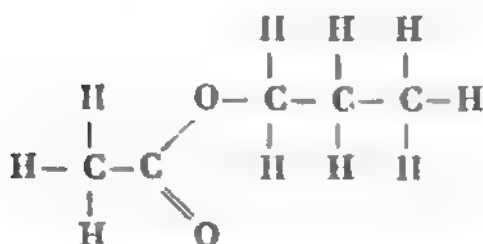
پ) معادله یونیزاسیون فل و خلصت پروتون دهی آن را در آب نمایش دهید.

ت) در محلول آبی فل با غلظت ۱ مولار. $10^{-5} \times 1/1$ $[H^+]$ می باشد مقدار K_A آنرا محاسبه کنید.

۱۹- بالاترین عدد اکسیداسیون اتم کربن در CO_2 و پایین‌ترین عدد اکسیداسیون آن در CH_4 است. بین این دو حد، در ترکیباتی که فقط یک اتم کربن داشته باشند، اعداد اکسیداسیون دیگری برای کربن وجود دارد. این اعداد را در ترکیبات زیر مشخص کنید:



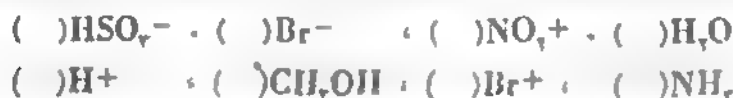
۲۰- با توجه به فرمول ساختمانی استر داده شده در زیر، فرمول اسید و الکی را که برای تهیه آن به کار رفته است، بنویسید:



۲۱- ۲/۹۵ گرم استامید را از چند گرم کلرید استیل می‌توان تهیه کرد؟ بازده عمل صد

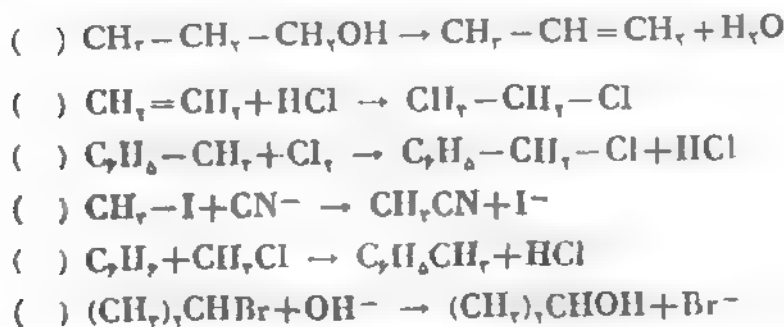
درصد فرض شده است.

۲۲- گروه‌های زیر را تحت نام الف) الکتروفل ب) نوکلئوفیل طبقه‌بندی کنید.



۲۳- چگونه می‌توان متیل آمین را از یدید متیل به کمک یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی به دست آورد؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۲۴- واکنش‌های زیر را تحت عنوان های الف) حاشیتی ب) افزایشی ب) حذفی، طبقه‌بندی کنید:



۲۵- از ۱۲/۵ گرم ۱- پروپانول چند میلی لیتر پروپن در شرایط متعاری به دست می‌آید

۲ درجه خلوص ۱- پروپانول ۸۰ درصد است.

برخی صنایع شیمی آلی

صنعت نفت

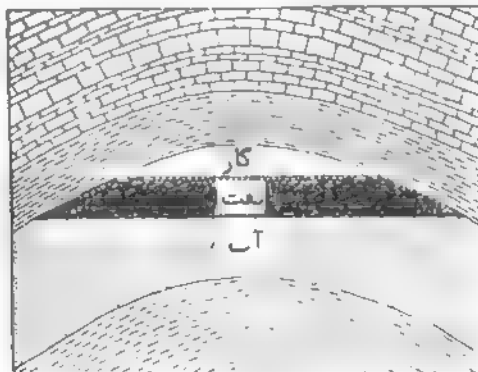
مشاراقرنها پیش به وجودت پی برده بود و،ین ماده دوعی شکل واعجاب آمیز اذدیرمارمورد استفاده پیشین بوده است. نفت را OIL یا Petroleum (روغن سنگ) می نامند. در زمان اوستایی «پتا» به معنی روغن معدنی است که کلدانیها و عربها آن را ارفارسی گرفته و نفت خوانده اند .

هم اکنون بیش از دوسوم انرژی مصرفی جهان از نفت تأمین می شود. همچنین بیش از نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده از فراآورده های نفتی به دست می آیند.

نفت مخلوطی از تعداد زیادی ئیدروکربنهای مختلف می باشد. قسمت اعظم مواد تشکیل دهنده نفت شامل آلکانها (ئیدروکربنهای زنجیری سیر شده)، سیکلو آلکانها (ئیدروکربنهای حلقوی سیر شده) وئیدروکربنهای معطر (آروماتیکها) می باشد. بدیهی است که نسبت این مواد در نفت استخراج شده از نقاط مختلف زمین متفاوت است.

نفت علاوه برئیدروکربنهای مختلف، کم و بیش دارای ترکیباتی از عناصر دیگر مانند گوگرد، نیتروژن و اکسیژن می باشد. همانطوریکه در زمین شناسی خوانده اید میگویند نفت منشاء آلی دارد و از بقایای موجودات کوچک دریایی بنام پلانکتون بوجود آمده است.

نفت تشکیل یافته به علت مایع بودن و همچنین به نسبت خاصیت موئیگی محیط خود در حلال سنگها گذشته، در بزرگ طبقه غیر قابل نفوذ، در بالاترین قسمت یک چمن خوردگی که نافدیس نافیده می شود، ذخیره می گردد.



اکتشاف نفت - چون معمولاً نفت در اعماق زمین وجود دارد، برای کندن چاه و دسترسی به آن هزینه هنگفتی لازم است و باید قلاً با وسایل عامی تا آنجا که ممکن است از وجود لایه‌های نفتگیر در زمین اطمینان حاصل کرد. در این راه از نقش برداری هوایی و بررسیهای دقیق زمین-شناسی و دبیرین شاسی کمک می‌گیرند. با مطالعه سطح زمین و چین خوردگیهای آن و همچنین مطالعه روی سیل‌های موجود، پیش‌بینی‌های دربردارنده لایه‌های زیرزمینی يك متصفه صورت می‌گیرد. به کمک بررسیهای ژئوفیزیکی به وسیله نقل سنجی و لرزه‌نگاری نیز می‌توان با اطمینان بیشتری ساختمان تحت‌الارضی زمین را روشن کرد و تاقیدیهایی را که در زیر لایه‌های سطحی از نظر پنهان هستند معلوم کرد و بدین ترتیب به وجود نفتگیرها پی برد.

ساز لرزه‌نگاری بدین ترتیب است که برای اکتشاف منابع نفت به وسیله امواج ارتدادی در زمین، لرزه مصنوعی ایجاد می‌کند. امواج حاصل بر اثر امواج در زمین پائین رفته و پس از برخورد با طبقات مختلف زمین منعکس می‌شوند و به روی زمین بازمی‌گردند و دستگاههای لرزه-نگار آنها را ثبت می‌کند.

با تفسیر و مطالعه خطوط روی نوار دستگاه، به ساختمان تحت‌الارضی و در نتیجه به امکان وجود منابع نفت در آن ناحیه پی می‌برند.

باید دانست که اعمال فوق فقط ساختمان طبقات زیرزمین را مشخص می‌کند. وجود یا عدم نفت در هر ناحیه فقط با کندن چاه معلوم می‌شود.

حفاری - برای حفر چاه از منتهای دواری استفاده می‌کنند که کار آنها مانند منتهای معمولی است. این منته‌ها در وسط دکنهای حفاری پولادین که بیش از ۵ متر ارتفاع دارند، قرار گرفته‌اند و به وسیله موتورهای بسیار قوی می‌گردند و زمین را حفر می‌کنند.

برای بیرون آوردن خاک و خرده سنگهای تراشیده شده و حث نگه داشتن سرمته از دوغاب مخصوصی که از نوعی گل و آب و برخی مواد شیمیایی تهیه می‌شود و آن را گل حفاری می‌نامند استفاده می‌کنند. این گل حفاری از درون لوله‌ای که به سرمته مربوط است به درون چاه وارد می‌شود و خرده سنگها را با خود حمل می‌کند، و اطراف لوله خارج می‌شود و بر اثر فشاری که بر دیواره چاه وارد می‌کند از ریزش آن جلوگیری می‌نماید.

وقتی که منته به لایه نفت‌دار نزدیک می‌شود حبابهای گاز و آثارتفت در گل حفاری ظاهر می‌شود. در این موقع لوله‌ای به درون چاه می‌فرستند و خروج نفت را با شیرهایی در بالای آن کنترل می‌کنند.

معمولاً فشار درونی چاه نفت کافی است که نفت را سالها بیرون بیاورد و نیازی به هرگاه فشار کافی نباشد از تعلیه استفاده می‌کنند.

با به کار بردن تکنیکهای جدید، توانسته اند چاههایی به عمق ۸ کیلومتر نیز حفر کنند. همچنین با نصب سکوها و دکل‌های جدید حفاری در دریا، امکان حفر چاههای نفت در نقاطی که عمق آب در آن بیش از ۲۰۰ متر است فراهم گردیده است.

به علت فشار زیاد درون حفره نفتی، مقدار زیادی از گاز در نفت خام حل شده است. به همین دلیل نفت خامی را که از چاه بیرون می‌آید قبل از انتقال دادن به پالایشگاه، ابتدا به دستگاه تفکیک مخصوصی می‌برند تا قسمت اعظم گازهای سبک و آب سنگین آن را جدا سازند. گازی که مستقیماً از چاههای نفت خارج می‌شود با گازی که به این وسیله از نفت خام تفکیک می‌گردد، پس از تصفیه به صورت گاز طبیعی (Natural Gas) به وسیله شبکه گاز رسانی برای مصارف سوخت و صنایع پتروشیمی توزیع می‌شود.

گاز طبیعی نفت مخلوطی از هیدروکربنهای سبک مانند متان، اتان و اندکی پروپان و بوتان است. قسمت عمده این گاز، متان و مقدار کمتری اتان می‌باشد. در این گاز غالباً آثاری از نیتروژن، دی اکسید کربن و گاهی سولفید هیدروژن و هلیوم وجود دارد.

هم اکنون اقدامات دامنه داری برای توسعه بهره‌برداری از منابع گاز و گسترش شبکه‌های کاررسانی در شهرها و روستاهای مختلف کشور عمل می‌آید در کشور جمهوری اسلامی ایران تعداد مارل و کارخانه‌هایی که از گاز طبیعی استفاده می‌کنند رو به افزایش است و در نظر است که تمام مردم ایران اعم از روستایی و شهری سواست از گاز طبیعی استفاده نمایند.

پالایش نفت - پالایش نفت مجموعه عملیاتی است که به وسیله آنها بسیاری از مواد گوناگون از جمله بنزین، نفت سفید، نفت گاز (گازوئیل Gasoil)، گریس، قیر و غیره از نفت خام به دست می‌آید.

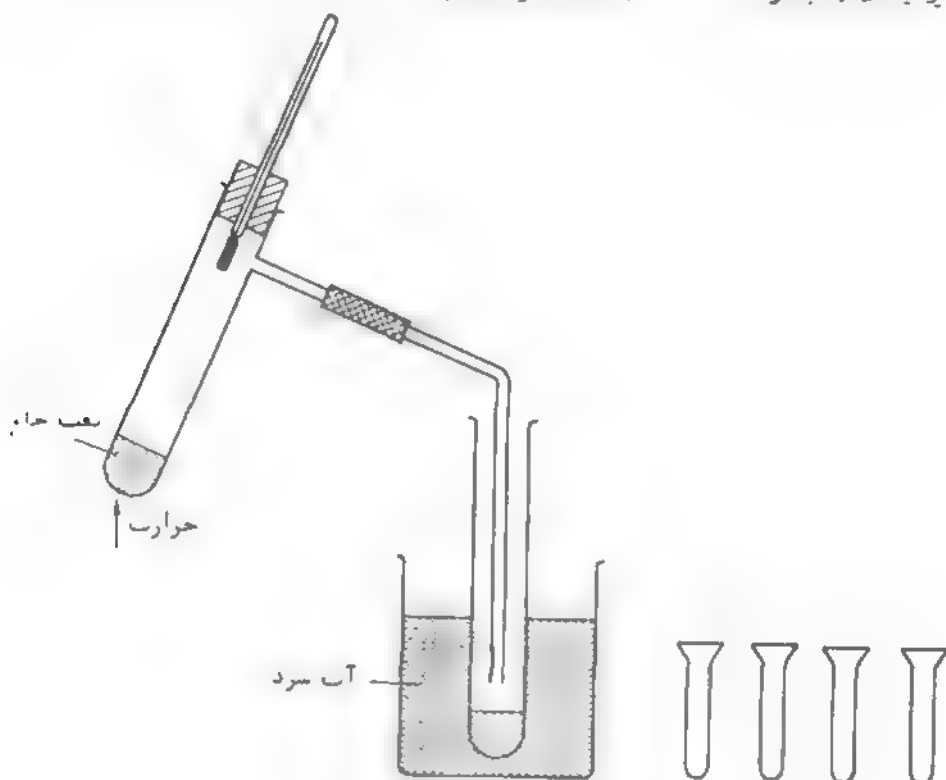
عملیات اساسی پالایش را به سه دسته کلی می‌توان تقسیم کرد. عمل جدا کردن، عمل تبدیل و عمل اصلاح فرآورده‌های نفتی:

افت جدا کردن مواد - همان‌طور که گفته شد، نفت خام مخلوطی از هیدروکربنهای گوناگون است. برای آن که بتوانیم از آنها استفاده کنیم باید آنها را تا حد مطلوب از یکدیگر جدا کنیم. جدا کردن موادی که با هم مخلوط هستند به طرق مختلف امکان پذیر است.

در صنعت نفت، مخلوط هیدروکربنها را حرارت داده تخیر می‌کند. آنگاه بخارات حاصل را در دستگاهی که برج تقطیر نامیده می‌شود، در دماهای متفاوت به مایع تبدیل می‌کند و در نتیجه

به فرآورده‌های گوناگونی می‌رسند. این عمل را تقطیر جزء به جزء (Fractional-Distillation) می‌نامند.

آزمایش- ابزار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل. نفت خام. در حدود ۲ یا ۳ سانتیمتر مکعب نفت خام را در لوله پرزید و یک تکه پنبه سوز در لوله وارد کنید تا نفت خام به وسیله آن جذب شود. دستگاه را به ملایمت حرارت دهید و محصولات تقطیر را در لوله‌های جداگانه



با توجه به درجه دماسنج جمع‌آوری کنید

لوله شماره ۱ تا دمای 70°

لوله شماره ۲ دمای 70° تا 130°

لوله شماره ۳ دمای 130° تا 180°

لوله شماره ۴ دمای 180° تا 240°

لوله شماره ۵ باقیمانده

با توجه به رنگ و بوی هر یک از محصولات، چند قطره از هر یک را در شیشه ساعتی بریزید و شعله‌ای مه‌آن نزدیک کنید. کدام یک آتش را شعله‌ور می‌شود و با دود کمتری می‌سوزد؟

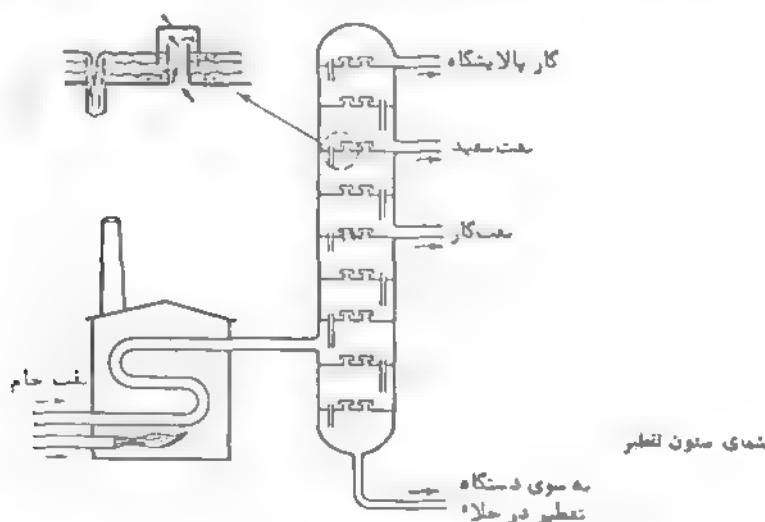
هر یک را با فرآورده‌ها خود مخلوطی از ژل‌دز و کربن‌های مختلفی است که نقطه جوش نزدیک

به هم دارند

در پالایشگاه در محضین مرحله تقطیر. آب حمام را درون لوله‌هایی در کوره مخصوصی با حدود 350°C گرم می‌کند و این دما بخشی از اجزاء فرارتر آن می‌جوشد و بخش دیگر همچون به صورت مایع باقی می‌ماند مخلوط را به برج تقطیر حرقه به حرقه هدایت می‌کنند. مایع داغ به سویی در پیچه پائینی برج سرازیر می‌شود.

بخش نحیر شده بر رویه طبقات بالایی برج می‌شود. در هر طبقه که معمولاً سیسی نامیده می‌شود. چندین سوراخ که از بالا تا کلاهک یا فجان معکوسی پوشانده شده وجود دارد. بخارات متصاعد شده در زیر کلاهکها با مایعی که فلان تراکم شده است برخورد می‌کند. بدین ترتیب مولکولهای سنگین تر بحر در مایع سیسی باقی می‌ماند و مولکولهای سبکتر بالا می‌رود. چون طبقات بالاتر برج دمای کمتری دارند، مواد فرارتر مرتناً بالا نرفته و موادی که دیرجوش هستند در بخشهای پائینتر به مایع تبدیل می‌گردند.

مهمترین فرآورده‌های حاصل از طبقات مختلف برج مطابق شکل شامل مواد زیر است:



۱- گازهای سبک پالایشگاه و بنزین (Refinery Gas and Gasoline) -

با سرد کردن این مخلوط، بنزین به مایع تبدیل شده از گازها جدا می‌گردد. بخشی از این گازها که اغلب شامل متان و اتان بوده و قابل تبدیل به مایع نیستند در پالایشگاه به عنوان سوخت به مصرف می‌رسد. بخش دیگر را که شامل پروپان و بوتان است، در دمای معمولی بر اثر فشار به مایع تبدیل کرده در شبکه‌های فولادی به عنوان گاز سوختی به مصرف سوخت خانگی می‌رسانند.

۲- برش بنزین - این برش از ئیدروکربنهای نفتیر شده شامل ئیدروکربنهای سبک تا نقطه‌های جوش مختلف است که حداکثر نقطه جوش آنها در حدود 175°C درجه می‌باشد.



دستگاه تقطیر آبادان

- ۱- بخش فرازتر آن به نام اتریت (Petroleum Ether) به عنوان حلال مواد آلی .
 بقیه به صورت بنزین هواپیمای و بنزین موتورهای انفجاری مصرف می شود.
 ۳- بخش تقطعند (Kerosene) - در اکثر فله خوش این نیروگاه که ر دسه

۱- قبل از آنکه موتورهای جت در صلب هواپیمای سازی معمول شوند بنایه هواپیمای
 موتورهای پیستونی مجهز بود، که سوخت آنها همان بنزین موتور هواپیمای بود در حال حاضر
 فقط هواپیمای کوچک و برخی انواع هلیکوپترها از آن استفاده می کنند.

ولی سنگین تر هستند. در حدود ۲۵۰ است. نفت سفید معمولاً در چراغها و محارپها و به عنوان سوخت هواپیماهای جت به مصرف می‌رسند.

۴- برش ۳ ازوئیل (نفت گاز) - حداکثر نقطه جوش نیدروکربنهای این برش در حدود ۳۵۰° می‌باشد و در انواع موتورهای دیرلی مانند موتورهای مولد برق و لکوموتیو مصرف می‌شود.

مایع جمع‌آوری شده در پائین برج را، در فشار معمولی تقطیر نمی‌کنند زیرا تبخیر آن به دمای بالاتری بر دارد که در این دما، محشی از نیدروکربنهای آن به مولکولهای کوچکتر شکسته می‌شود. این مایع را در سرج دیگری تحت فشار کم تقطیر می‌کنند (معمولاً آن را تقطیر در خلا' (Vacuum Distillation) می‌نامند).

می‌داند که هرگاه فشار روی مایع کمتر باشد، در دمای پائین‌تر می‌جوشد. فرآورده‌های حاصل از این تقطیر شامل انواع روغنهای ماشین (روغنهای روان کننده برای چرخها و دنده‌ها)، مومها (پارابن حامد برای ساختن شمع، عایقها و واکسها)، نفت کوره، همچنین فیر می‌باشد.

از نفت کوره بر به عنوان سوخت ارزان در نیروگاههای تولید برق و بسیاری موارد دیگر نظیر حمامها و نانواینها استفاده می‌شود.

به تبدیل - معالبت پالایشگاهها محصور به تفکیک نفت خام به اجزای آن نمی‌باشد. در پالایشگاه معالبتهای فراوان دیگری انجام می‌گیرد. از آنجا که نیاز بازار مصرف فرآورده‌های نفتی همواره در حال تغییر است، پالایشگاه هنگام با پیشرفت صنعت و تحولات اقتصادی ما گزیر است که کیفیت محصولات خود را با خواسته‌های بازار هم آهنگ سازد و همواره بر حسب نیاز، تغییر و تبدیلی در ساختمان مولکولی فرآورده‌ها و مشخصات آنها به عمل آورد. برای مثال در ابتدای قرن بیستم، بیشترین نیاز مردم به نفت سفید بود که برای روشنایی به کار می‌رفت. با توسعه موتورهای احتراقی نیاز به بزمین افزایش یافت. از سوی دیگر با دسترسی به الکتریته ارزان نیاز به نفت سفید کم شد. در بیست سال گذشته مجدداً با مصرف روز افزون نفت سفید موتورهای جت، نیاز به نفت سفید با کیفیت گوناگون و ویژه افزایش یافت.

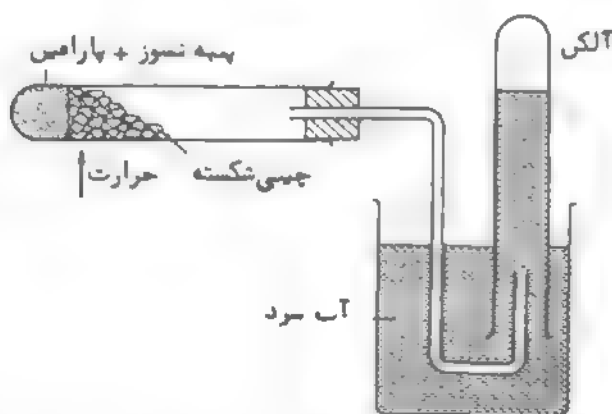
در يك پالایشگاه مدرن، احزاء نامرغوب و کم مصرف به اجزاء مرغوب تبدیل می‌گردد. از یکسو می‌توان مولکولهای سنگین نفتی مانند مولکولهای گازوئیل را به مولکولهای سبکتری چون بزمین خرد کرد و از سویی می‌توان دو یا چند مولکول موجود در يك فرآورده سبک و فرار را با یکدیگر ترکیب کرد و مولکولهای سنگین‌تری به وجود آورد. این نوع «بازی با مولکولها» و تبدیل نوعی به نوع دیگر از مهمترین فعالیت‌های پالایشگاه نفت می‌باشد.

یکی از مهمترین تبدیلهای در صنعت نفت کراکینگ نام دارد. در عمل کراکینگ، مولکولهای بزرگ به مولکولهای کوچک درهم شکسته میشوند. می توان واکنش زیر را مثالی از کراکینگ دانست:



هپتان (تیدروکربن سیر شده) پنتن (تیدروکربن سیر نشده) دودکان (در نفت محفد)
عمل کراکینگ ممکن است در اثر حرارت و فشار، بدون کاتالیزور و یا به کمک کاتالیزور صورت بگیرد. هرگاه کراکینگ فقط به وسیله حرارت انجام بگیرد، آن را کراکینگ حرارتی می گویند که در دمای بالاتر انجام می گیرد و در قدیم بیشتر مورد استفاده بوده است، و هرگاه به کمک کاتالیزور انجام گیرد کراکینگ کاتالیزوری (Catalytic Cracking) نامیده می شود.

آزمایش - ابزار و مواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل، چند تکه پارافین جامد (شمع پارافینی).



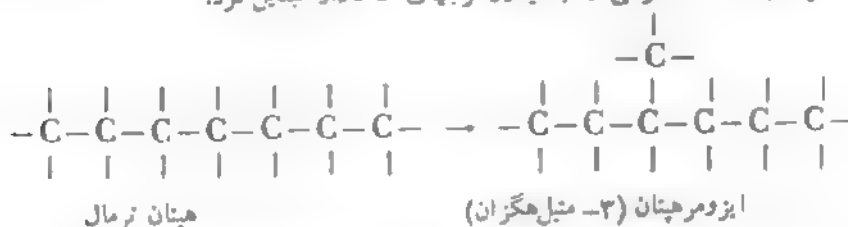
چند تکه پارافین جامد در لوله آزمایش بریزید و کمی آن را گرم کنید و یک تکه پنبه نسوز روی آن قرار دهید تا کاملاً پارافین ذوب شده را به خود جذب کند. چند تکه چینی شکسته روی آن بریزید و دستگاه را مطابق شکل نصب کنید. دستگاه را حرارت دهید و بخارات حاصل را در سطح آب جمع آوری کنید. در این عمل مولکولهای سنگین شکسته شده و مقداری تیدروکربن اتیلنی تولید می کند. برای پی بردن به وجود تیدروکربن اتیلنی چند قطره آب برسم در لوله دارای گاز بریزید. چه تغییری ایجاد می شود؟

در حال حاضر تقریباً اغلب اعمال صورت گرفته در کراکینگ حرارتی را می توان با استفاده

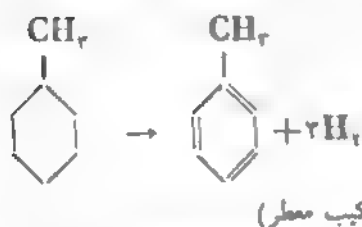
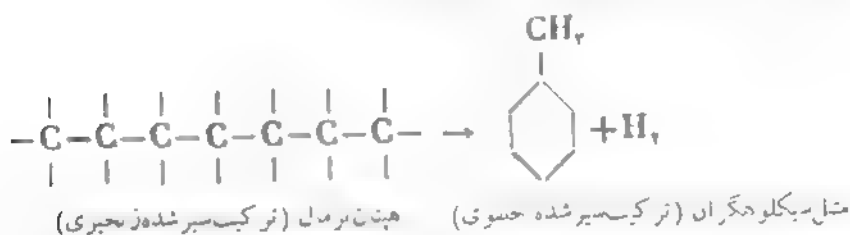
از کاتالیزور در دمای کمتر و فشار پائین تر انجام داد. این کاتالیزورها اغلب از نوع سیلیس یا آلومین هستند.

امتیاز مهم کراکینگ کاتالیزوری، امکان تغییر شرایط و کنترل محصولات بر حسب دلخواه و پیه انواع فرآورده‌های مرغوبتر و گرانسازتر است. مثال تبدیلهای انجام یافته در کراکینگ کاتالیزوری به‌فراوان ذکر شده است.

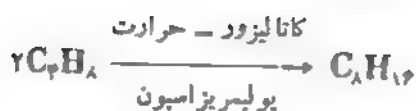
۱- تبدیل به ایزومر (Isomerization) - در این روش می‌توان ایدروکربهای زنجیری بدون شاخه فرمی را به ایدروکربهای شاخه‌دار تبدیل کرد.



۲- حلقوی کردن (Cyclization) - ماگروتن اندروژن از یک ایدروکربن زنجیری سیر شده بدون شاخه فرعی می‌توان آن را به ایدروکربن سیر شده حلقوی و یا ایدروکربن معطر تبدیل نمود. برخی از این ترکیبات برای به‌فراوانی برین و برخی دیگر به‌عنوان ماده اولیه در صنایع پتروشیمی به‌کار می‌روند. مثال این واکنش‌ها:



پولیمریزاسیون و الکیلایسین (Polymerization & Alkylation) - با توجه
به فراوانی گازها و فرآورده‌های سبک حاصل از اعمال کراکینگ می‌توان از نوع دیگری واکنش استفاده کرد که در آن مولکولهای کوچکتر با یکدیگر ترکیب می‌شوند و مولکولهای بزرگتری به‌وجود می‌آیند. در پولیمریزاسیون از ترکیب فرآورده‌های گازی شکل یکنواخت سبکی می‌توان سوخت نژیی مایع تهیه نمود. مثال آن ترکیب دو مولکول ایدروکربن سیر نشده بوتن با یکدیگر

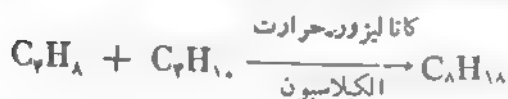


بوتن

یکی از ایزومرهای اکتن

با عمل تیدروژناسیون می توان اکتن حاصل را به ایزومری از اکتان C_8H_{18} که یک تیدروکربن سیر شده است تبدیل کرد.

در الکیلاسیون می توان یک تیدروکربن سیر نشده مانند بوتن را با یک تیدروکربن سیر شده مانند ایزوبوتان ترکیب کرد و تیدروکربنی مانند ایزواکتان تهیه نمود.



ایزواکتان ایزوبوتان (سیر شده) بوتن (سیر نشده)

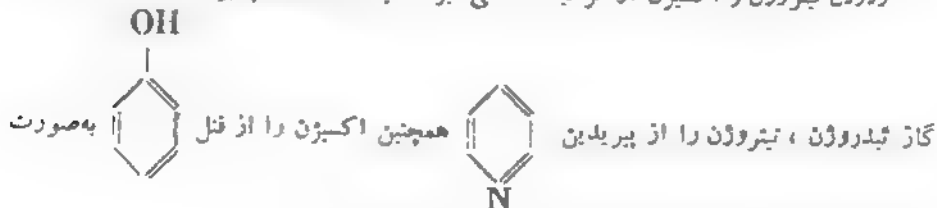
بنابراین با اجرای اعمال گوناگون فوق می توان گازهایی که از تقطیر یا از چاههای نفت به دست می آیند ، همچنین گازهایی را که از کراکیگت حاصل می شوند به انواع بسیار مرغوب بنزین و فرآورده های گرائیهای دیگر تبدیل کرد.

ج - کصفیه فرآورده های نفتی - بنزین یا مواد نفتی دیگری که سه روشهای تقطیر و غیره به دست می آیند کاملاً آماده مصرف نیستند و معایبی دارند . آخرین مرحله پالایش ، زدودن ناخالصی ها یا برخی مواد نامرغوب و مزاحم و رسیدن به فرآورده های نهایی و مرغوب است . یکی از مهمترین ناخالصی ها ترکیبات گوگرد دار است که عموماً بدبو هستند و سوختن آنها نیز گازهای سمی و زیان آور پدید می آورد.

برای زدودن گوگرد از فرآورده های نفتی ، می توان این فرآورده ها را با تیدروژن در محبورت کاتالیزور ترکیب کرد . گوگرد در این عمل به صورت H_2S از ترکیب آلی حذف می شود .

برای باز یافتن گوگرد از H_2S نیز از دستگاههای دیگری استفاده می شود.

زدودن نیتروژن و اکسیژن از ترکیبات نفتی نیز با تیدروژن امکان پذیر است . برای مثال



آمونیاک و آب حذف می کند و آنها را به تیدروکربن تبدیل می نماید.

علاوه بر این چون در برخی اعمال کراکینگ نوعی نئیدروکربن سیر شده پدید می آید که از پیوند یافتن آنها با یکدیگر، مواد صمغی به وجود می آید، برای خارج کردن این مواد آورده و همچنین نئیدروکربهای آروماتیک و قسمتی از ترکیبات گوگردی، مواد نفتی را با SO_4 مایع مجاور می کنند تا مواد ذکر شده در آن حل شده و جدا شود.

با توجه به مجموع اعمال انجام یافته در پالایشگاه می توان پی برد که یک پالایشگاه امروزی در حقیقت یک مجتمع صنعتی پیچیده است که بارها تجربه نیکو لوژیها، در سطح وسیعی از علوم و فنون مخزن دارد.

میزان بهسازی برین - عدد اکتان - می دهم که در مانت های درون سور، محدود به حد برین و هوا درون میلدر، پس از فشرده شدن، به وسیله جرقه الکتریکی منفجر می شود.

گردهای حاصل در اثر گره های شدید تولید شده به شدت مسدود شده موجب راندن پیستون می شوند. چنانچه این عمل به طور یکساحت انجام شود و انعقاد به موقع صورت گیرد. در به طور مداوم بر پیستونها وارد می آید و مونوید خوب و منظم کار می کند. ولی اگر محبوط قابل احتراق هنگام فشرده شدن به پیستون به نقطه بازگشت نرسیده و قبل از ایجاد جرقه، بر اثر گرمای حاصل از تراکم منبسط شود، صدمه های می موقع و باورسی بر پیستون وارد می آید و از مونوید صدی و حتی نوا شده می شود. وقتی که مونوید دچار توتق می شود، برین به طور کامل نمی سوزد. قدرت مونوید کاهش می دهد و ارزش آن ردد می شود و با جرقه مونوید رودر فرسوده می گردد. برین مرغوب است که به هنگام احتراق در مونوید موجب توتق نشود.

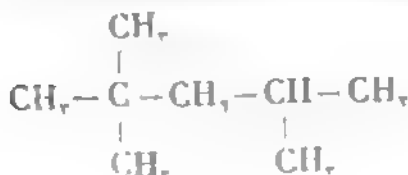
نئیدروکربهای شاخه دار مانند «ایزواکتان» و نئیدروکربهای حلقوی سیر شده، همچنین نئیدروکربهای آروماتیک دیربر و رانتر می سوزند و ما برای در مونوید توتق ایجاد نمی کنند ولی برعکس نئیدروکربهای زنجری می باشد که به جهت احتراق رود و سریع درسد و ما برای سوخت خوبی برای اتومبیل به حساب می آید.

میزان خاصیت ضد توتق (Antiknocking) بست سوخت معین از عدد اکتان آن منحصر می شود. حداکثر برین (Octane Number of Gasoline) عددی است که به طور قراردادی برای «ایزواکتان» که سوخت خوبی است معادل ۱۰۰ و برای هپتان

۱- اصطلاح توتق در معادل اصطلاح Knocking و Detonation آورده شده است.

۲- منظور از ایزواکتان در این مورد.

۳- ۲، ۴ - نری متیل پنتان است.



نرمال که سوخت بسیار بدی است، صفر تعیین شده است. عداکات هر سوخت دیگری نامقایسه محوطی ار این دود و سبیل مایشی استناد در مخصصی معین می شود. مثلا هرگاه اثر تق تق مزین معبی با اثر تق تق محوط ۱۵ حجم هبتان نرمال و ۹۵ حجم ایزواکتان برابر باشد عداکات برین مرور ۹۵ می باشد. واضح است که هرچه عداکات یک سوخت بیشتر باشد، سوخت بهتری به شمار می آید.

هنگامی که این قرارداد در مورد عداکات به عمل آمد سوختی بهتر در «ایزواکتان» شایسته شده بود ولی امروزه موادی بهتر از «ایزواکتان» تهیه شده است که عداکات آنها از ۱۵۰ نیز تجاوز می کند.

به طور کلی عداکات ئیدروکربنهای ربحیری بدون شایه فرعی، پائین و ئیدروکربنهای سیر شده حلقوی دارای عداکات متوسط می باشد، در صورتیکه ئیدروکربنهای ربحیری سیر شده پر شاخه و ئیدروکربنهای معطر عداکات بالائی دارند.

با افزودن برخی ترکیبات دیگر به ویژه تترا اتیل سرب $Pb(C_2H_5)_4$ به مزین از خاصیت تق تق آن کاسته می شود و عداکات آن بالا می رود. چون برین حاصل از نفت پیرا کراکینگ دارای عداکات دقیق و مناسبی است معمولا از تترا اتیل سرب برای تطبیع عداکات برین تا میزان مناسب استفاده می کنند. سرب موجود در این ماده به صورت اکسید سرب در می آید که ممکن است در موتور انومیل رسوب کرده باعث آسیبهایی به موتور گردد. برای جلوگیری از رسوب کردن آن، مقداری برمید اتین (۲،۱-دی برموانان) $C_4H_4Br_4$ نیز به مزین اضافه می کنند. برمید سرب حاصل به هنگام سوختن برین در گرمای موتور تصعید می شود و محازات آن همراه با گازهای احتراق از راه لوله اگزوز خارج می شود.

تفاوت برین معمولی و برین سوپر در عداکات آنهاست. در کشور ما عداکات مزین معمولی ۹۵ و مزین سوپر ۹۷ است. برای بالا بردن عداکات در برین سوپر معمولا از روش ایزومریزاسیون استفاده می کنند.

تلاشهای انجام شده برای مبارزه با آلودگی هوا - هر چند در گذشته، صنایع را مسئول عمده آلودگی هوا قلمداد می کردند ولی اکنون با تعداد روز افزون وسایط نقلیه در سراسر جهان مسع اخیر نقش عمده ای در آلودگی هوا ایفا می کند و بیشترین درصد از لحاظ عوامل آلوده کننده محیط زیست دارا می باشد. به همین دلیل در چند سال گذشته اقدامات پی گیری جهت تعیین استناد در ضد آلودگی وسایط نقلیه در بسیاری از کشورهای پیشرفته به عمل آمده و در حال اجراست. یکی از اقدامات، کاهش تدریجی میزان تترا اتیل سرب طی ۱۵ سال گذشته رسیدن به مرحله قطع نهایی آن است. بدینیهی است که اجرای این امر با انجام دادن برخی تغییرات در

کراکینگ و در ساختمان موتور مصرف کننده بترین صورت می گیرد.

۱۱- اجرای قوانین صداآلودگی و تعیین استانداردهای مخصوص موتور در برخی کشورها .
تغییرات عمده‌ای در موتورهای بنزینی در حال انجام است که نتایج چشمگیری به شرح زیر نشان داده است.

الف- ازمیران ئیدروکربنهای سوخته در موتور که وارد هوا می‌شود، به بست ۱۰ - ۲۰ کاسته شده است.

ب- گاز سمی مونوکسیدکربن خارج شده زلوله اگرور به میزان ۵۰ درصد کاهش یافته است .

پ- اکسیدهای نیتروژن به میزان قابل ملاحظه‌ای کم شده است.

کاهش این مواد سمی نتیجه تغییراتی به شرح زیر است:

اولا- در کاربوراتور انومیلها تغییراتی داده شده تا نتواند به صورت خودکار نست سوخت به هوا را کنترل کند؛

ثانیا - تبدیل کننده کاتالیزوری در سر راه گارهای خروجی اگرور نصب گردیده تا ئیدروکربنهای سوخته و مونوکسیدکربن را سوزاند و اکسیدهای نیتروژن را تجزیه کند.
ثالثا- سیستم تولید جرقه الکتریکی بهبود یافته است تا احتراق به صورت کاملتری انجام شود.

صایع پتروشیمی - بیش از نیم قرن از مصرف فرآورده‌های نفتی به صورتی غیر از سوخت می گذرد^۱. به مرور زمان و با پیشرفت علم و تکنولوژی، انسان تعداد روزافزونی از ئیدروکربنها را به طور خالص از سایر فرآورده‌های نفتی جدا کرده و به مصرف تولید سایر مواد شیمیایی و صنعتی رسانیده است. صنایع وابسته به نفت را که از مواد نفتی محصولات غیر نفتی تهیه می کنند، صنایع پتروشیمی می نامند. مواد اولیه حاصل از صنعت نفت که برای تهیه سایر فرآورده‌های شیمیایی به کار می رود مواد پتروشیمی نامیده می شوند.

در حال حاضر از کل ئیدروکربنهای تولیدی در جهان فقط حدود پنج درصد به عنوان مواد اولیه در صنایع پتروشیمی به مصرف می رسد ولی ارزش فرآورده‌های ساخته شده از این پنج درصد در حدود ۲ برابر ارزش محصولات نفتی است که از بقیه ۹۵ درصد ئیدروکربنهای تولیدی به فروش می رسد . با براین کاملاً منطقی است که حتی المقدور از مصرف این ئیدروکربنها به عنوان مولد انرژی جلوگیری به عمل آید و اولویت خاصی برای استفاده از این دخایسر با ارزش و محدود در دنیا در صنایع پتروشیمی داده شود.

۱- در ۱۹۱۸ در آمریکا از پردیس به دست آمده از مواد نفتی ، پروپانول تهیه کردند.

گسترش صنایع پتروشیمی اثرات بسیار چشمگیر و پراهمیتی در پیشرفت اقتصادی و توسعه صنایع و بالابردن سطح تکنولوژی در جهان و در سالهای اخیر در ایران داشته است. بهشت نوع رید در آورده‌های پتروشیمی فقط به آن قسمت از آنها که هم اکنون در ایران در حال تهیه یا مشمول طرح در حال تأسیس است اکتفا می‌کنیم.

در آورده‌های پتروشیمی کارخانه کود شیمیایی شیراز و مجتمع خمینی - در این دو مجتمع با استفاده از گاز نیتروژن حاصل از گاز طبیعی و نیتروژن هوا، سالانه صدها هزار تن آمونیاک تهیه می‌شود. آمونیاک حاصل همراه با مواد دیگر برای ساختن مقدار عظیمی اوره، سیدیتریک، نترات آمونیم، کودهای مخلوط و غیره به کار می‌رود. در این مجتمعها همچنین مواد دیگری از قبیل کربنات سدیم، فسفات سدیم، گوگرد، اسید سولفوریک و اسید فسفیک نیز تهیه می‌شود.

مجتمع پتروشیمی آبادان - با استفاده از گاز اتیلن و پروپن حاصل از پالایشگاه نفت آبادان سالانه مقادیر زیادی پلاستیک نوع P.V.C همراه با هزاران تن سودسوزآور و نوعی در آورده شیمیایی به نام دودسیل بنزن تهیه می‌شود.

چنانکه فلا دیدیم از ماده اخیر در کشور ما برای تهیه پودرهای رختشویی (مواد پاک‌کننده غیر صابونی) استفاده می‌کنند. طبق طرح دیگری قرار است انواع در آورده‌های شیمیایی آروماتیک در آبادان تهیه شود.

طرحهای جدید در حال اجرای مجتمع پتروشیمی ایران - نیون^۱ - این مجتمع که از بزرگترین مجتمعهای پتروشیمی دنیا خواهد بود مطابق طرح فعلی عهده‌دار تهیه مقادیر زیادی مواد شیمیایی گوناگون از قبیل مواد زیر می‌باشد:

کلرید اتیلن، کلرید وینیل، پلی اتیلن، پلی پروپیلن، کائوچوی مصنوعی، بنزن، اتیلن و مشتقات آن، سودسوزآور و گاز مایع.

بالاخره باید از کارخانه دوده‌سازی (کربن‌بلاک) اهواز نیز نام برد که این ماده را از سوختن ناقص گاز طبیعی تهیه می‌نماید. ماده اخیر در رنگازی و لاستیک‌سازی و برخی صنایع دیگر اهمیت فراوان دارد.

در پایان یادآور می‌شویم که صنایع مهم دیگری چون تهیه سایر انواع پلاستیکها و نایلنها، الیاف مصنوعی، داروهای گندزدا و حشره‌کشها، شامپوها و کسرمهای ربایی، مواد منفجره و غیره نیز وابسته به صنایع پتروشیمی است. شمای صفحه بعد مراحلی از در آورده‌های صنایع پتروشیمی را نشان می‌دهد.



گاز طبیعی



واحد کارهای
تو حاصل از کراکینگ



شمع (یک
معمول گرم)

اتیلن

پروپیلن

بوتیلن

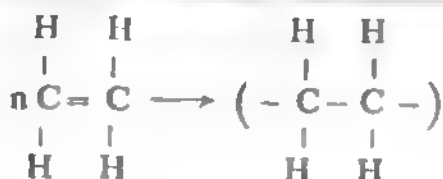


رحی از مواد فراورده‌های پمروشمی حاصل از صعب نف

پولمرها - ماکرو مولکولهای مصنوعی

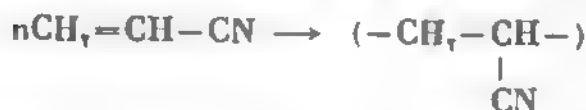
ترکیباتی مانند شیشه، سرامیک و مواد پروتئینی نمونه‌هایی از پولیم‌های طبیعی هستند. پلیمرها یا ماکرومولکولها، مولکولهایی با حرم مولکولی بسیار زیاد هستند که از بهم پیوستن مولکولهای ساده به وجود آمده‌اند. این مولکولهای ساده، اولیه را که واحدهای ساختمانی هستند. مونومر (monomere) می‌نامند. مثلاً در شیشه و سلولز واحد ساختمانی گلوکز است و در روتینها اسیدهای آمینه واحد ساختمانی را تشکیل می‌دهد. بسیاری از پولیم‌های مهم در صنعت وجود ندارند و به روشهای آزمایشگاهی تهیه می‌شوند. اکثر آنها از رنجیهای بسیار طویل تشکیل شده‌اند. در بعضی موارد بین رنجیهای طویل در جهت عرصی نیز با یکدیگر از تباط دارند.

معدادی از پولیم‌ها از ترکیباتی که دارای پیوند دو گانه کربن - کربن می‌باشد به روشی که آن را پولیم‌راسیون ادریشی (Addition Polymerization) می‌نامند تشکیل می‌شوند. مثلاً همان‌طور که فلایر اشاره کردیم، اتیلن تحت فشار رید و در حرارت ۱۵۰ تا ۴۰۰ درجه پولیم‌ریزه می‌شود. پولیم‌ر حاصل را پلی‌اتیلن یا پولیتن می‌نامند.



بر لیموهای پراهمیتی از پو لیمو یزاسیون مشقات اتیلن به دست آمده است.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ می باشد. ساختمان این پلیمرها به صورت زیر نمایش داده می شود

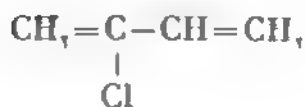


اور لون

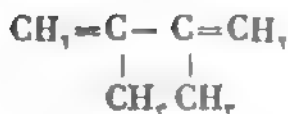
$$n\text{CH}_2=\text{CHCl} \longrightarrow \left(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}- \right)_n$$

۲-۱- من - ۳، ۶- بومادیان خوانده می‌شود. کانوجوی طبیعی از زنجیرهای طوبلی

چندین نوع کائوچوی مصنوعی از پولیمریزاسیون منومرهای چون ۱،۳- بوتادیان
 $(CH_2=CH-CH=CH_2)$ ، ۲،۳- کلرو-۱،۳- بوتادیان (کلروپرن) :



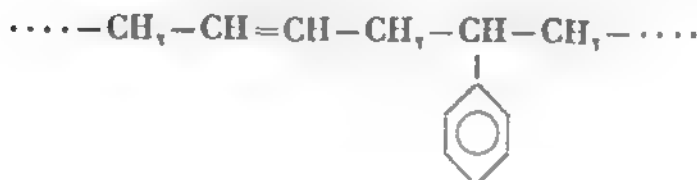
و ۲،۳- دی‌متیل ۱،۳- بوتادیان:



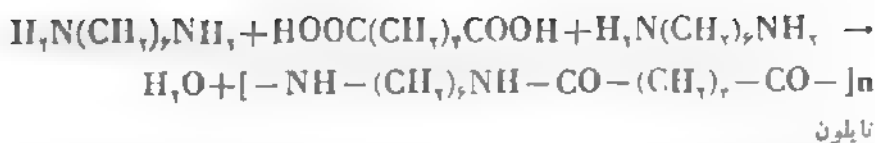
به تنهایی و یا مخلوط باهم به‌دست آمده است.

کوپولیمر (Copolymer) - اگر دو مونومر مختلف را باهم پولیمریزه کند، پولیمر به‌دست آمده را کوپولیمر و این عمل را کوپولیمریزاسیون می‌نامند. ساختمان و خواص این مواد به‌دست و مونومرها بستگی دارد. مثلاً بونا - اس (Buna - S) لاستیکی است که از کوپولیمریزاسیون ۱،۳- بوتادیان با استیرن یا ویلیرن $(\langle \bigcirc \rangle - CH=CH_2)$ به‌دست آمده است.

نمونی از ساختمان این کوپولیمر به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود.



پولیمریزاسیون تراکمی (Condensation Polymerization) - اگر تعدادی مولکول مونومر با یکدیگر ترکیب شوند و مولکولهای کوچکی مانند آب، آمونیاک و غیره خارج سازند، عمل را پولیمریزاسیون تراکمی می‌نامند. همان‌طوری که قبلاً دیدیم نشاسته و سلولز از پولیمریزاسیون تراکمی مولکولهای گلوکز با خارج کردن آب تشکیل شده‌اند. به‌همین ترتیب، پروتئین‌ها نتیجه پولیمریزاسیون تراکمی تعدادی مولکول آمینواسید با خارج شدن مولکولهای آب است. نایلون نیز مانند مواد پروتئینی یک پلی‌آمیداست و از پولیمریزاسیون تراکمی یک دی‌آمین (هگزامیلن دی‌آمین) $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ با یک اسید دی‌کربوکسیلیک (اسیدآدیپیک) $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ به‌دست می‌آید.



همانطوری که نشان داده شده است - نایلون يك كوپوليمر است زیرا از كوپوليمریراسبون تراكمی دومونومر به دست آمده است - داكرون نیز نوعی كوپوليمر است -

صنعت تقطير زغال سنگ و كك سازی

از آنجا كه نفت با ارزش تر از آن است كه به عنوان سوخت مصرف شود، مشر محدداً به فكر استفاده گسترده تر از زغال سنگ افتاده است.

زغال سنگ در طبیعت به اشكال مخمنی وجود دارد كه در بسیاری از موارد به عنوان سوخت به مصرف می رسد و در موارد دیگر بر برای تهیه زغال كك و گاز سوختی یا فرآورده های قطران زغال سنگ مورد استعمال دارند . برای تهیه زغال كك بر روی زغال سنگ عملیاتی انجام می دهد كه منجر به بالا رفتن درصد كربن در آن می شود. به همین دلیل این اعمال را اصطلاحاً كربونیزا سبون (Carbonization) می گویند .

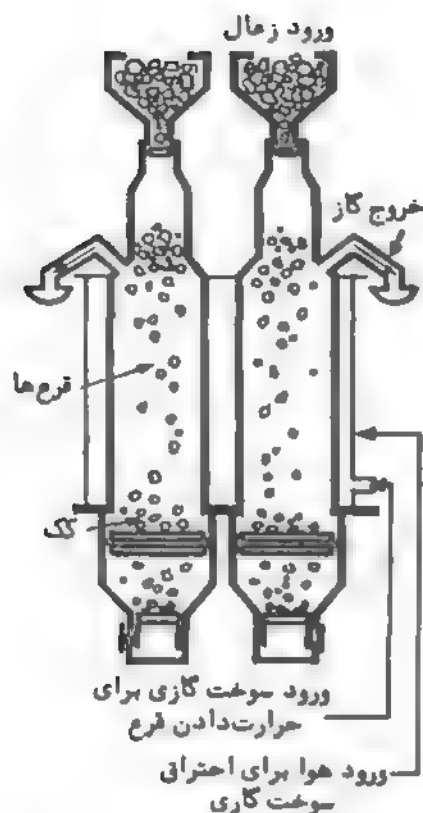
در این اعمال ، زغال سنگ استخراج شده را در كوره های مخصوصی دور از هوا به شدت حرارت می دهد. در این كوره ها مرتباً از قسمت بالای كوره زغال سنگ وارد می شود و گازهای حاصل از عمل كربونیزا سبون از لوله هایی در بدیكی دهانه كوره خارج می گردد.

از محرای خروجی پایین كوره نوعی زغال خارج می شود كه زغال كك (Coke) نام دارد .

چنان كه می دابید از این نوع زغال برای استخراج سنگ معدن آهن در كوره بلند استفاده می کنند .

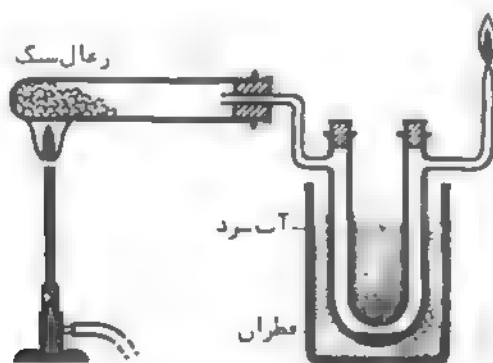
در کشور ما ، عمل كربونیزا سبون زغال سنگ در مجتمع ذوب آهن اصفهان انجام می گیرد. بشارت حاصل از كربونیزا سبون زغال سنگ شامل مواد گوناگونی است كه برای جدا كردن و استفاده از آنها ، ابتدا این بشارت را سرد و متراكب می كنند. تا قسمتهایی كه در دمای معمولی مایع یا جامد است جدا شود . گاز باقیمانده را در آب وارد می كنند تا آمونیاك موجود در آن جدا شود . این گاز پس از طی كردن مراحل مختلف تصفیه و خشك كردن به عنوان سوخت استفاده می شود . در برخی كشورها به ویژه كشورهای اروپایی ، این گاز را به وسیله شبكه لوله كشی گازرسانی شهری به صورت گاز سوختی منازل به مصرف می رساند .

محلول آمونیاكی حاصل از عبور دادن گاز از آب را به سولفات امونیم تبدیل كرده به عنوان کود شیمیایی به بازار عرضه می كنند .



مایع روغنی شکل حاصل که از سرد کردن و تراکم نمودن بخارات باقی می‌ماند، قطران زغال‌سنگ (Coal tar) نام دارد. از تقطیر قطران زغال‌سنگ و انجام دادن برخی اعمال شیمیایی مواد گوناگونی از قبیل بنزن، تولوئن، گزلین، نفتالن، آنتراسن، فاخترن، فیل، گزیلول و غیره به دست می‌آورند.

آزمایش تقطیر زغال‌سنگ ابزار و مواد مورد نیاز. دستگاهی مطابق شکل، زغال سنگ،



۱ - Phenanthrene $C_{14}H_{10}$ ایزومر آنتراسن می‌باشد.

۱۴۱۵

محلول بترات سرب، سود، کاعذ نورسل. در لوله آزمایش به ارتفاع تقریبی ۲ تا بودد نرم زغال سنگ بریزید، دستگاه را مطابق شکل نصب کنید و لوله را ابتدا به سپس به شدت حرارت دهید. پس از اطمینان از خروج هوای درون لوله [۱]، شعله کربیتی را احتیاط به لوله خروج گاز نزدیک کنید. آیا گاز می سوزد؟ (برای اطمینان از خارج شدن هوای درون لوله [۱]، می توانید کاعدی را به محلول بترات سرب آغشته کرده به لوله خروج گاز نزدیک کنید. کاعذ سیاه رنگ می شود. چرا؟). مایع جمع شده در لوله [۱] را در لوله آزمایشی بریزید. آیا به دو لایه تقسیم می شود؟ چند قطره محلول سود غلیظ به آن اضافه کنید حرارت دهید. یک نکه کاعذ نورسل مرطوب به دهانه لوله نزدیک کنید. چه تغییر رنگی مشاهده می کنید؟ این تغییر رنگ معرف وجود چه نوع ماده ای در بخارات تولید شده است؟ اگر مبله شبیه ای آغشته به محلول غلیظ اسید کلریدریک را به بخارات تولید شده بردیت کیم چه تغییری مشاهده می شود. در مجموع چه نوع فرآورده هایی از تقطیر زغال سنگ و هریک در کدام قسمت دستگاه به دست آمده است؟

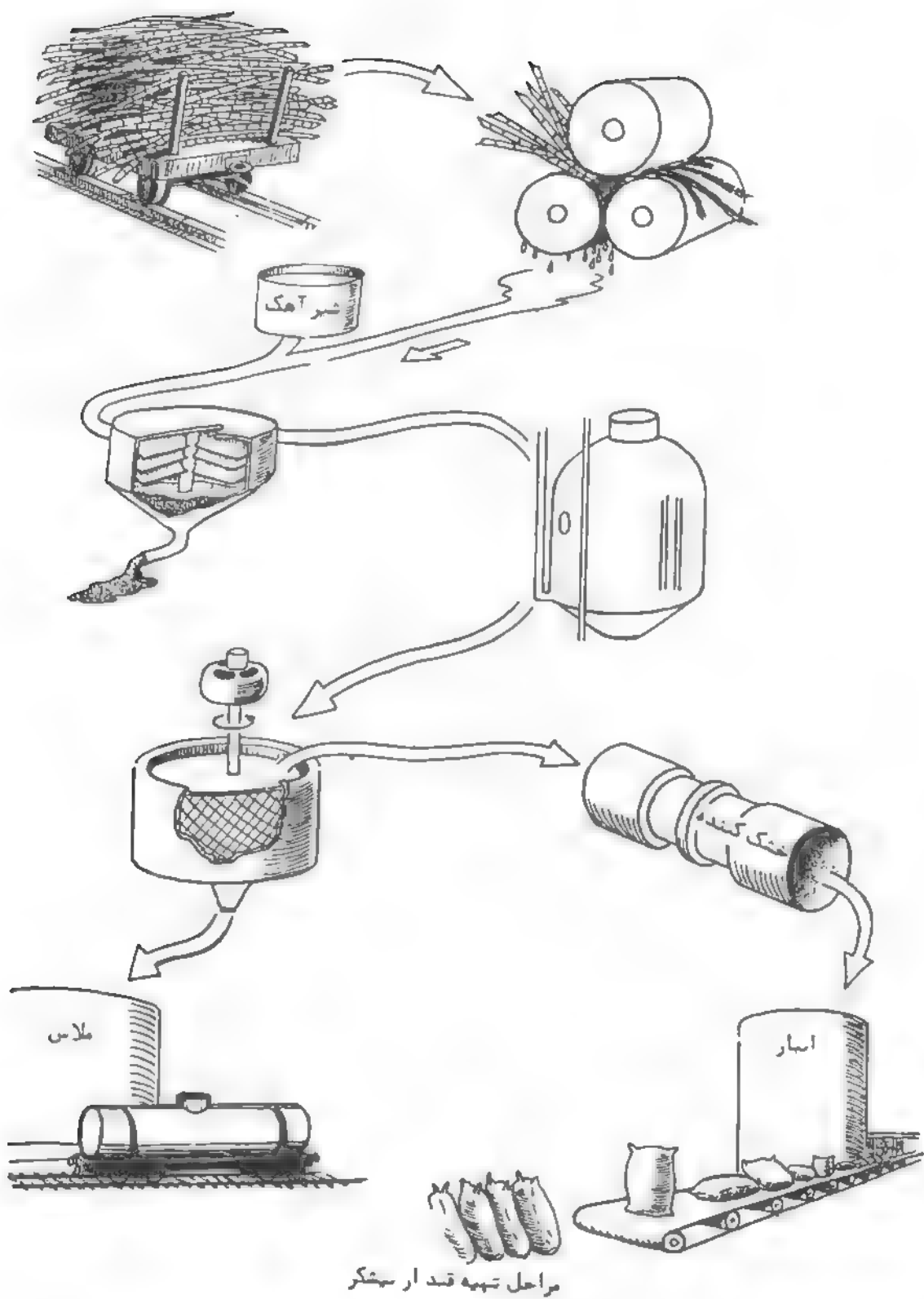
صنعت قند

قند معمولی یا ساکارز بر مصرف ترین ماده قندی درجه ۱ است. مهمترین مایع این ماده قندی، چغندر قند ویشکر می باشد که تا حدود ۲۵ درصد قند دربردارد.

برای تهیه قند از چغندریا بیشکر اندک باید شیره محتوی ماده قندی را اربابت گباهی خارج کرد. در مورد قند چمندر، چمندر را پس از شستن، اندک رنده کرده به صورت حلال دزمی آورید. خللها را در آب داغ وارد می کند تا پس از پاره شدن جدار سلولها، قند در آب حل شود. در مورد بیشکر نیز ساقه ها را با فشار از بالای غلطک هایی عبور می دهد تا شیره بیشکر از آنها خارج شود.

شیره به دست آمده از چمندر یا بیشکر به علت دارا بودن اسیدهای آلی، پروتئین ها و ناخالصی های دیگر نمی تواند متبلور شود. برای جدا کردن این ناخالصی ها به شیره حاصل، شبر آهک می زنند. اسیدهای آلی حتی می شوند، پروتئین ها که در شیره به صورت کلوئیدی وجود دارد منعقد می شوند و تقریباً تمام ناخالصی های موجود در شیره غیر از مواد رنگی از آن جدا می شوند. در این شرایط ساکارز موجود در شیره به صورت سوکرات کلسیم محلول مافی می ماند.

پس از جدا کردن ناخالصی ها، اردا حل محلول گاز دی اکسید کربن عبور می دهد. کربنات کلسیم رسوب می کند و ماده قندی مجدداً به صورت ساکارز دزمی آید که در محلول مافی می ماند پس از جدا کردن رسوب، شیره باقیمانده را تعلیق می کند تا بلورهای شکر ته نشین شود. معمولاً برای جلوگیری از تجزیه شکر به وسیله حرارت، عمل تعلیق را در دیگهای سر بسته و در



فشار کم انجام می‌دهند تا نیازی به دمای نسبتاً بالا نباشد.

شکری که به این ترتیب به دست می‌آید ناخالص و رنگی است. برای خالص کردن آن مجدداً شکر ناخالص را در آب حل کرده و پس از عبور دادن از روی یک ماده رنگبر (معمولاً زغال چوب فعال شده یا زغال حیوانی)، مجدداً آب آهک اضافه می‌کنند. در اینجا نیز پس از جدا کردن ناخالصی‌ها، از داخل محلول گاز دی‌اکسید کربن عبور می‌دهند و محلول باقیمانده را تقطیر و متلور می‌نمایند. برای رسیدن به شکر سفید و مرغوب ممکن است اعمال تصفیه و تبلور را حتی برای چند مرتبه تکرار کنند.

دوره عمل تبلور، چه در مرحله مقدماتی استخراج شکر ناخالص و چه در مرحله تصفیه، پس از جدا کردن ملورها، مایع سناً غلیظ و فوره‌ای رنگی برجای می‌ماند که در حدود ۵۰٪ قد دارد ولی به علت وجود ناخالصی‌ها، شکر آن متلور نمی‌شود. این مایع ملاس نامیده می‌شود و اغلب به مصرف تهیه الکل می‌رسد.

تفاله چندند را که پس از جدا کردن شیر در مرحله اول باقی می‌ماند، به علت در برداشتن مواد پروتئینی معمولاً به مصرف خوراک دام می‌رساند. می‌دانید که در ایران، اضافه برگسترش روزافزون صنعت چغندر فد، نیشکر را نیز به مقیاس وسیعی در هفت‌په خوزستان تولید می‌کند.

پرسش و تمرین

- ۱- می‌دانید که نفت خام محلولی از یدروکربن‌های گازی شکل و حامد در یدروکربن‌های مایع است. اضافه بر این مقداری آب و نمک در آن وجود دارد. با توجه به نیروهای میان مولکولی، چگونگی حل شدن با درهم آمیختن این مواد را در یکدیگر توضیح دهید.
- ۲- هرگاه ساختمان مولکولی ترکیبات یعنی از نوع قطبی یا بونسی بود، آیا پیدایش دخاير یعنی در لایه‌های زمین و در وضع صلی امکان داشت؟ دلیلی برای پاسخ خود بیاورید.
- ۳- به نظر شما چه نوع نیرویی، مولکول‌های دراز پلاستیک پلی اتیلن یا P.V.C را به یکدیگر ربط می‌دهد؟ آیا وجود چنین نیروهایی توجه‌کننده باین بودن دمای دوب پلاستیک می‌باشد؟

۴- امتیاز کاربرد دوغاب گل را در حفارچاه نفت بیان کنید.

۵- چه تفاوت وجهه‌شاهنی میان تقطیر نفت خام و تقطیر زغال سنگ وجود دارد؟

۶- تفاوت میان کراکینگ و الکلیسبون چیست؟ برای هر یک، یک مثال بیاورید.

۷- چه روش‌هایی را معمولاً برای به سوزی بیشتر در بنزین به کار می‌برند؟

۸- به نظر شما، چه عاملی در کراکینگ حرارتی باعث شکستن مولکول‌های بزرگ

می‌شود؟ با کاربرد کاتالیزور چه تغییری در شرایط واکنش صورت می‌گیرد؟ چرا؟

- ۹- می‌داند که هتان نرمال يك سوخت نامناسب برای ماشین به‌شمار می‌رود.
دوره برای تبدیل این ماده به مواد دیگر خوش‌سوزتر که عدد اکتان بالاتری دارند پیشنهاد
کند .
- ۱۰- برای توصیف یکی از خصوصیت‌های مهم نوعی بنزین سوپر گفته شده است که
«عدد اکتان آن برابر ۹۲ می‌باشد». منظور از این عبارت چیست؟
- ۱۱- منظور از پولیمر چیست؟ دوپولیمر طبیعی و دوپولیمر مصنوعی را نام ببرید. فرمول
مونومر آنها را بنویسید.
- ۱۲- چه تفاوتی میان پولیمریزاسیون افزایشی و تراکمی وجود دارد؟ يك مثال بدون ذکر
فرمول برای هر يك از این دو واکنش بیان کنید.
- ۱۳- طرح يك آزمایش ساده برای تبدیل شکر سرخ به شکر سفید پیشنهاد کنید.
- ۱۴- در کارخانه قند، چه نوع کارخانه دیگری می‌توان دایر کرد که از فرآورده‌های
فرعی این کارخانه تغذیه شود؟

ضمیمہ

دوره شایب

جدول تناوبی عناصر

چکری

VIII بر طبق ایزابل

| | |
|-----|------------|
| n-1 | H 1.007 |
|-----|------------|

I II

عناصر واسطه

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------------------|-------------------|------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------|
| $n=2$ | 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | عناصر واسطة | | | | | | | | | | | | | | | | 5 B 10.8 | 6 C 12.01 | 7 N 14.01 | 8 O 16.00 | 9 F 19.0 | 10 Ne 20.2 | 2s2p |
| $n=3$ | 11 Na 22.9 | 12 Mg 24.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 Al 27.0 | 14 Si 28.1 | 15 P 31.0 | 16 S 32.1 | 17 Cl 35.5 | 18 Ar 39.9 | 3s3p |
| $n=4$ | 19 K 39.1 | 20 Ca 40.1 | 21 Sc 45.0 | 22 Ti 47.9 | 23 V 50.9 | 24 Cr 52.0 | 25 Mn 54.9 | 26 Fe 55.8 | 27 Co 58.9 | 28 Ni 58.7 | 29 Cu 63.5 | 30 Zn 65.4 | 31 Ga 69.7 | 32 Ge 72.6 | 33 As 74.9 | 34 Se 79.0 | 35 Br 79.9 | 36 Kr 83.8 | 4s3d4p | | | | | | |
| $n=5$ | 37 Rb 85.5 | 38 Sr 87.6 | 39 Y 88.9 | 40 Zr 91.2 | 41 Nb 92.9 | 42 Mo 95.9 | 43 Tc (99) | 44 Ru 101.1 | 45 Rh 102.9 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.9 | 48 Cd 112.4 | 49 In 114.8 | 50 Sn 118.7 | 51 Sb 121.8 | 52 Te 127.6 | 53 I 126.9 | 54 Xe 131.3 | 5s4d5p | | | | | | |
| $n=6$ | 55 Cs 132.9 | 56 Ba 137.3 | 57-71 See Below | | 72 Hf 178.4 | 73 Ta 180.9 | 74 W 183.9 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.1 | 79 Au 197.0 | 80 Hg 200.6 | 81 Tl 204.4 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 209.0 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) | 6s4f5d6p | | | | | |
| $n=7$ | 87 Fr 1723 | 88 Ra 226 | 89-103 See Below | | 104 Ku 260 | 105 | | | | | | | | | | | | | | | 7s5f6d7p | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| n-6 | x | 57 La 138.9 | 58 Ce 140.1 | 59 Pr 140.9 | 60 Nd 144.2 | 61 Pm (147) | 62 Sm 150.4 | 63 Eu 152.0 | 64 Gd 157.3 | 65 Tb 158.9 | 66 Dy 162.5 | 67 Ho 164.9 | 68 Er 167.3 | 69 Tm 168.9 | 70 Yb 173.0 | 71 Lu 175.0 | | | | | | | | |
| n=7 | x x | 89 Ac (227) | 90 Th (232) | 91 Pa (231) | 92 U 238.0 | 93 Np (237) | 94 Pu (242) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (249) | 98 Cf (251) | 99 Es (254) | 100 Fm (257) | 101 Md (258) | 102 No (259) | 103 Lr (262) | | | | | | | | |

7s5f6d7p

6s4f5d6p

5s4d5p

4s3d4p

3s3p

2s2p

1s

4f

5f

جدول طول برخی پیوندهای شیمیایی

| طول پیوند A | نوع پیوند (ارکب) | طول پیوند A | نوع پیوند (ارکب) |
|-------------|--------------------|-------------|------------------|
| ۱٫۲۰ | C≡C (الکینها) | ۱٫۰۷ | C-H (آلکانها) |
| ۱٫۴۱ | C-F (فلوروآلکانها) | ۱٫۰۰ | N-H (آمینها) |
| ۱٫۷۶ | C-Cl (کلروآلکانها) | ۰٫۹۶ | O-H (الکینها) |
| ۱٫۸۴ | C-Br (برموآلکانها) | ۱٫۲۴ | S-H (تیرها) |
| ۲٫۱۴ | C-I (یودوآلکانها) | ۱٫۴۷ | C-N (آمینها) |
| ۱٫۲۲ | C=O (استها) | ۱٫۴۲ | C-O (الکینها) |
| ۱٫۱۶ | C=N (نترها) | ۱٫۵۶ | C-C (آلکانها) |
| ۱٫۳۹ | C=C (الکینها) | ۱٫۳۴ | C=C (الکینها) |

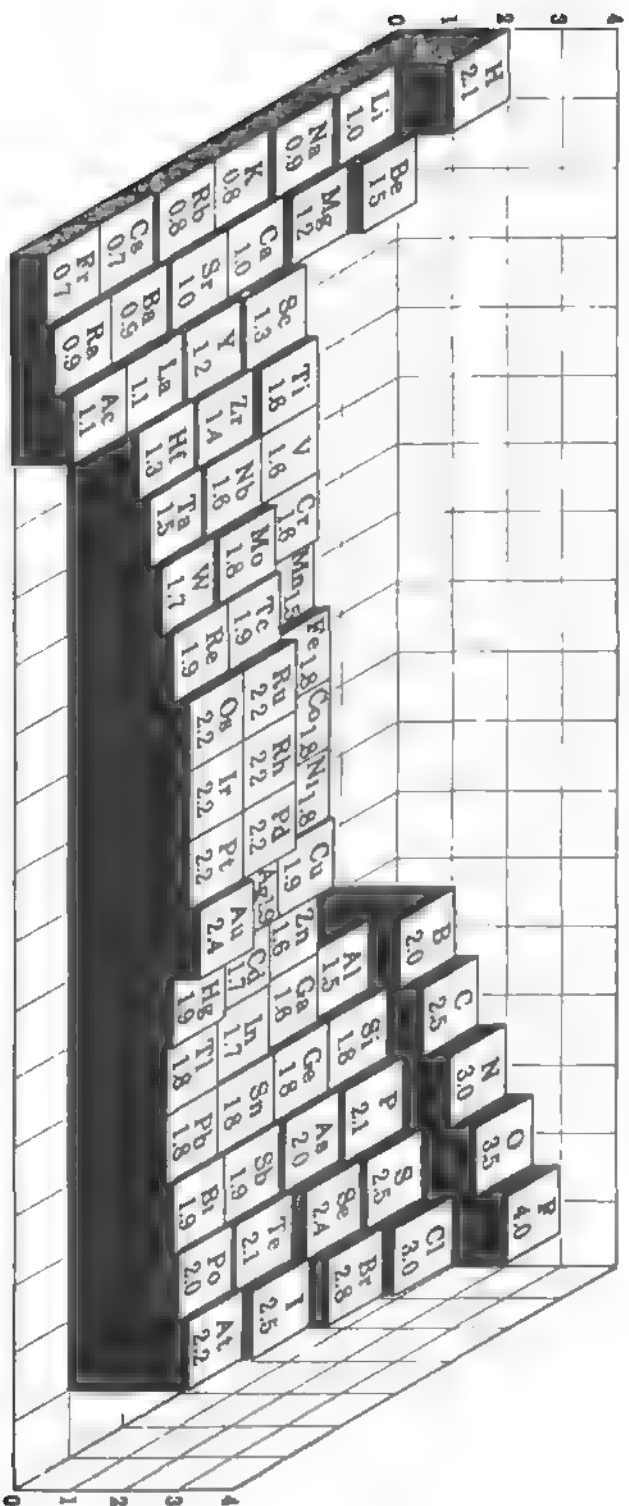
جدول انرژی برخی پیوندهای شیمیایی

| انرژی پیوند کلوکالری بر مول | نوع پیوند | انرژی پیوند کلوکالری بر مول | نوع پیوند | انرژی پیوند کلوکالری بر مول | نوع پیوند |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| ۱۴۵ | N-O | ۳۷ | F-F | ۱۰۴ | H-H |
| ۶۵ | C-S | ۵۸ | Cl-Cl | ۱۱۹ | O=O |
| ۷۳ | C-N | ۴۶ | Br-Br | ۹۸ | C-H |
| ۱۴۷ | C=N | ۳۶ | I-I | ۱۱۰ | O-H |
| ۹۱۱٫۵ | C≡N | ۱۴۴٫۵ | H-F | ۹۳ | N-H |
| ۲۵۶ | C=O (کربونیل) | ۱۰۳ | H-Cl | ۸۳ | C-C |
| ۱۹۲ | C=O (ایسوکربونیل) | ۷۸٫۵ | H-Br | ۷۶ | C=C |
| ۱۶۶ | C-O (اکسیدها) | ۷۱٫۵ | H-I | ۵۰ | C≡C |
| ۱۷۶ | C=O (سایر آلدهیدها) | ۱۱۶ | C-F | ۸۵٫۵ | C-O |
| ۱۷۱ | C=O (استها) | ۸۱ | C-Cl | ۸۲ | S-H |
| ۶۵ | N-F | ۶۸ | C-Br | ۷۶ | P-H |
| ۴۶ | N-Cl | ۵۱ | C-I | ۳۹ | N-N |
| ۵۹ | O-Cl | ۵۳ | N-O | ۲۵ | O-O |
| | | | | ۵۴ | S-S |

جدول انرژیهای یونیزاسیون متوالی بیست عنصر اول جدول تناوبی
(کیلو کالری بر مول K Cal / mole)

| عدد اتمی | علامت یونانی | E_1 | E_2 | E_3 | E_4 | E_5 | E_6 | E_7 | E_8 | E_9 | E_{10} | E_{11} | E_{12} | E_{13} | E_{14} | E_{15} | E_{16} | E_{17} | E_{18} | E_{19} | E_{20} | اراس الکترونی عنصر |
|----------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------------------|
| ۱ | H | ۲۱۲ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | $1s^1$ |
| ۲ | He | ۲۳۵۲ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | $1s^2$ |
| ۳ | Li | ۱۲۵ | ۱۷۴۲ | ۲۸۱۲ | | | | | | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^1$ |
| ۴ | Be | ۲۱۲ | ۲۲۰ | ۲۵۵۰ | ۵۰۴۰ | | | | | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2$ |
| ۵ | B | ۱۹۱ | ۵۷۹ | ۸۷۲ | ۵۱۸۲ | ۷۸۲۵ | | | | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^1$ |
| ۶ | C | ۲۶۱ | ۵۲۲ | ۱۱۰۵ | ۱۲۷۸ | ۹۰۴۲ | ۱۱۲۹۷ | | | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^2$ |
| ۷ | N | ۲۳۲ | ۶۸۲ | ۱۰۹۲ | ۱۷۸۷ | ۲۲۵۵ | ۱۲۷۲۹ | ۱۵۲۸۱ | | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^3$ |
| ۸ | O | ۲۱۲ | ۸۰۹ | ۱۲۶۶ | ۱۷۸۵ | ۲۶۲۷ | ۲۱۸۵ | ۱۷۰۶۸ | ۲۰۰۱۲ | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^4$ |
| ۹ | F | ۲۰۱ | ۸۰۵ | ۱۲۴۶ | ۲۰۰۹ | ۲۶۲۲ | ۲۲۲۲ | ۲۱۷۹۱ | ۲۵۲۲۷ | | | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^5$ |
| ۱۰ | Ne | ۲۱۸ | ۹۲۲ | ۱۲۶۱ | ۲۲۲۹ | ۲۹۱۰ | ۲۶۲۱ | ۲۷۸۰ | ۵۵۱۲ | ۱۷۵۷۵ | ۲۱۹۱۰ | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6$ |
| ۱۱ | Na | ۱۱۸ | ۱۰۹۱ | ۲۲۸۱ | ۲۱۹۲ | ۲۹۶۹ | ۲۸۰۸ | ۶۰۹۱ | ۶۹۱۲ | ۲۲۷۸۵ | ۲۸۰۱۷ | | | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ |
| ۱۲ | Mg | ۱۷۵ | ۲۲۲ | ۱۸۴۷ | ۲۵۱۸ | ۲۲۵۶ | ۲۲۰۱ | ۵۱۸۶ | ۶۲۱۲ | ۷۵۶۱ | ۸۶۷۵ | ۲۰۶۱۰ | ۲۵۲۵۸ | | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| ۱۳ | Al | ۱۲۶ | ۲۳۲ | ۶۵۵ | ۲۳۶۵ | ۲۵۲۲ | ۲۲۹۱ | ۵۵۶۷ | ۶۵۵۸ | ۷۶۱۲ | ۹۱۷۸ | ۱۰۱۹۲ | ۲۸۱۰۱ | ۵۲۱۳۰ | | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ |
| ۱۴ | Si | ۱۸۷ | ۲۷۶ | ۷۷۲ | ۱۰۲۰ | ۲۸۲۲ | ۲۷۲۷ | ۵۶۷۲ | ۶۹۶۲ | ۸۰۹۲ | ۹۲۲۷ | ۱۰۹۷۷ | ۲۵۰۷۲ | ۵۶۱۹۷ | ۶۱۶۲۹ | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ |
| ۱۵ | P | ۲۲۰ | ۲۵۲ | ۶۶۶ | ۱۱۸۵ | ۱۹۹۹ | ۵۰۷۲ | ۶۰۶۵ | ۷۱۲۶ | ۸۵۵۵ | ۹۷۷۷ | ۱۱۰۲۶ | ۲۲۹۵۶ | ۲۲۹۵۸ | ۲۷۰۸۸ | | | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ |
| ۱۶ | S | ۲۲۸ | ۵۲۷ | ۸۰۶ | ۱۰۹۱ | ۱۶۷۶ | ۲۰۲۹ | ۲۲۵۷ | ۲۵۶۲ | ۸۷۲۰ | ۱۰۳۰۸ | ۱۱۶۲۲ | ۱۳۰۲۰ | ۱۵۰۲۲ | ۱۶۲۰۶ | ۱۷۴۲۱ | ۱۸۵۷۲ | | | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ |
| ۱۷ | Cl | ۲۹۷ | ۵۸۹ | ۹۱۲ | ۱۳۲۱ | ۱۵۶۳ | ۲۲۳۷ | ۲۶۲۹ | ۲۶۲۹ | ۸۰۲۵ | ۹۲۲۲ | ۱۰۶۹۲ | ۱۲۱۹۹ | ۱۳۶۲۸ | ۱۵۱۲۷ | ۱۶۷۷۹ | ۱۸۶۵۲ | ۸۶۲۵۲ | ۱۰۹۹۲ | | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ |
| ۱۸ | Ar | ۲۳۲ | ۶۲۶ | ۹۲۹ | ۱۶۷۹ | ۱۲۳۰ | ۲۰۹۸ | ۲۸۵۹ | ۲۲۹۸ | ۹۷۲۱ | ۱۱۰۴۲ | ۱۲۲۰۶ | ۱۴۲۵۱ | ۱۵۸۱۹ | ۱۷۲۱۰ | ۱۸۶۴۲ | ۲۱۱۶۹ | ۲۲۲۲۲ | ۲۳۸۲۲ | ۲۵۰۰۷ | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ |
| ۱۹ | K | ۴۱۹ | ۷۲۹ | ۱۰۵۲ | ۱۶۰۸ | ۱۹۰۵ | ۲۲۰۶ | ۲۶۹۱ | ۲۵۵۱ | ۲۰۲۶ | ۱۱۵۹۹ | ۱۳۰۰۶ | ۱۴۵۰۵ | ۱۶۲۶۵ | ۱۸۱۲۸ | ۱۹۸۵۵ | ۲۱۶۲۲ | ۲۳۸۲۲ | ۲۵۰۰۷ | ۱۰۴۲۰۷ | ۱۱۳۷۵۵ | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ |
| ۲۰ | Ca | ۱۲۱ | ۲۷۲ | ۱۱۱۲ | ۱۵۶۷ | ۱۹۲۶ | ۲۴۹۰ | ۲۹۲۸ | ۳۲۹۰ | ۲۳۲۵ | ۲۸۶۶ | ۱۳۶۲۸ | ۱۵۱۲۷ | ۱۶۷۲۲ | ۱۸۸۱۷ | ۲۰۶۲۹ | ۲۲۴۲۰ | ۲۵۰۶۶ | ۲۶۶۸۰ | ۱۱۸۲۷۵ | ۱۷۶۱۱۵ | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ |

جدول اکثر و نکاتی عناصر



جدول علامات اختصاری و اوزان اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

| ردیف | نام عنصر | علامت | وزن اتمی | ردیف | نام عنصر | علامت | وزن اتمی |
|------|----------|-------|----------|------|-----------|-------|----------|
| ۱ | هیدروژن | H | ۱ | ۲۹ | مس | Cu | ۶۳/۵ |
| ۲ | هلیوم | He | ۴ | ۳۰ | روی | Zn | ۶۵ |
| ۳ | لیتیم | Li | ۷ | ۳۱ | گالیم | Ga | ۶۹/۵ |
| ۴ | بریلیم | Be | ۹ | ۳۲ | ژرمانیم | Ge | ۷۲/۵ |
| ۵ | بور | B | ۱۱ | ۳۳ | آرسنیک | As | ۷۵ |
| ۶ | کربن | C | ۱۲ | ۳۴ | سلنیم | Se | ۷۹ |
| ۷ | نیتروژن | N | ۱۴ | ۳۵ | برم | Br | ۸۰ |
| ۸ | اکسیژن | O | ۱۶ | ۳۶ | کریپتون | Kr | ۸۳/۵ |
| ۹ | فلوئور | F | ۱۹ | ۳۷ | روبییدیم | Rb | ۸۵/۵ |
| ۱۰ | نئون | Ne | ۲۰ | ۳۸ | استرونسیم | Sr | ۸۷/۵ |
| ۱۱ | سدیم | Na | ۲۳ | ۳۹ | ایتیم | Y | ۸۹ |
| ۱۲ | منیزیم | Mg | ۲۴ | ۴۰ | زیرکونیم | Zr | ۹۱ |
| ۱۳ | آلومینیم | Al | ۲۷ | ۴۱ | نیوبیم | Nb | ۹۳ |
| ۱۴ | سیلیسیم | Si | ۲۸ | ۴۲ | مولیبدن | Mo | ۹۶ |
| ۱۵ | فسفر | P | ۳۱ | ۴۳ | تکنسیم | Tc | ۹۹* |
| ۱۶ | گوگرد | S | ۳۲ | ۴۴ | روتنیم | Ru | ۱۰۱ |
| ۱۷ | کلر | Cl | ۳۵/۵ | ۴۵ | رودیم | Rh | ۱۰۳ |
| ۱۸ | آرگن | Ar | ۴۰ | ۴۶ | پالادیم | Pd | ۱۰۶/۵ |
| ۱۹ | پتاسیم | K | ۳۹ | ۴۷ | نقره | Ag | ۱۰۸ |
| ۲۰ | کلسیم | Ca | ۴۰ | ۴۸ | کادمیم | Cd | ۱۱۲/۵ |
| ۲۱ | اسکاندیم | Sc | ۴۵ | ۴۹ | اندیم | In | ۱۱۴/۵ |
| ۲۲ | تیتانیم | Ti | ۴۷ | ۵۰ | قلع | Sn | ۱۱۸/۵ |
| ۲۳ | وانادیم | V | ۵۱ | ۵۱ | انتیموان | Sb | ۱۲۱/۵ |
| ۲۴ | کروم | Cr | ۵۲ | ۵۲ | تلور | Te | ۱۲۷/۵ |
| ۲۵ | منگنز | Mn | ۵۵ | ۵۳ | ید | I | ۱۲۷ |
| ۲۶ | آهن | Fe | ۵۶ | ۵۴ | گزنون | Xe | ۱۳۱ |
| ۲۷ | کوبالت | Co | ۵۹ | ۵۵ | سزیم | Cs | ۱۳۳ |
| ۲۸ | نیکل | Ni | ۵۸/۵ | ۵۶ | باریم | Ba | ۱۳۷ |

جدول علامات اختصاری و اوزان اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

| عدد اتمی | نام عنصر | علامت عنصر | وزن اتمی | عدد اتمی | نام عنصر | علامت عنصر | وزن اتمی |
|----------|-------------|------------|----------|----------|-------------|------------|----------|
| ۵۷ | لانتانم | La | ۱۳۹ | ۸۱ | تالیم | Tl | ۲۰۴ |
| ۵۸ | سربیم | Ce | ۱۴۰ | ۸۲ | سرب | Pb | ۲۰۷ |
| ۵۹ | پراسئودیمیم | Pr | ۱۴۱ | ۸۳ | بیسموت | Bi | ۲۰۹ |
| ۶۰ | نئودیمیم | Nd | ۱۴۲ | ۸۴ | پولونیم | Po | ۲۱۰ |
| ۶۱ | پرومتیم | Pm | ۱۴۷ | ۸۵ | استاتین | At | ۲۱۰* |
| ۶۲ | ساماریم | Sm | ۱۵۰/۵ | ۸۶ | رادون | Rn | ۲۲۲* |
| ۶۳ | اروپیم | Eu | ۱۵۲ | ۸۷ | فرانسیم | Fr | ۲۲۳* |
| ۶۴ | گادولیمیم | Gd | ۱۵۷ | ۸۸ | رادیم | Ra | ۲۲۶* |
| ۶۵ | تریمیم | Tb | ۱۵۹ | ۸۹ | آکتینیم | Ac | ۲۲۷* |
| ۶۶ | دیسپروسیم | Dy | ۱۶۲/۵ | ۹۰ | توریوم | Th | ۲۳۲ |
| ۶۷ | هولیمیم | Ho | ۱۶۵ | ۹۱ | پروتاکتینیم | Pa | ۲۳۱* |
| ۶۸ | اریتم | Er | ۱۶۷ | ۹۲ | اورانیم | U | ۲۳۸ |
| ۶۹ | تولیم | Tm | ۱۶۹ | ۹۳ | نپتونیم | Np | ۲۳۷* |
| ۷۰ | ایتریم | Yb | ۱۷۳ | ۹۴ | پلوتونیم | Pu | ۲۴۲* |
| ۷۱ | لوتسیم | Lu | ۱۷۵ | ۹۵ | امریسیم | Am | ۲۴۳* |
| ۷۲ | هافنیم | Hf | ۱۷۸/۵ | ۹۶ | کوریوم | Cm | ۲۴۷* |
| ۷۳ | تانتال | Ta | ۱۸۱ | ۹۷ | برکلیم | Bk | ۲۴۹* |
| ۷۴ | تنگستن | W | ۱۸۲ | ۹۸ | کالیفورنیم | Cf | ۲۵۱* |
| ۷۵ | رنیم | Re | ۱۸۶ | ۹۹ | اینشتمینیم | Es | ۲۵۲* |
| ۷۶ | اسمیم | Os | ۱۹۰ | ۱۰۰ | فرمیم | Fm | ۲۵۳* |
| ۷۷ | ایریدیم | Ir | ۱۹۲ | ۱۰۱ | مندلویم | Md | ۲۵۶* |
| ۷۸ | پلاتین | Pt | ۱۹۵ | ۱۰۲ | نوبلیوم | No | ۲۵۲* |
| ۷۹ | طلا | Au | ۱۹۷ | ۱۰۳ | لاورانسیم | Lw | ۲۵۷* |
| ۸۰ | جیوه | Hg | ۲۰۰/۵ | ۱۰۴ | کورچاتوویم | Ku | ۲۶۴* |

اوزان اتمی عناصری که به علامت * مشخص شده مربوط به فراوانترین یا پایدارترین ایزوتوپهای آن عنصر است.

جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد برخی نیمه واکنشها
(سری الکتروشیمیایی عناصر)

| | اکسید کننده | احیا کننده | E° (ولت) | |
|---------------------------|---|------------|-------------------|--|
| اکسید کننده بسیار ضعیف | | | | |
| | $\text{Li} \longrightarrow \text{e}^{-} + \text{Li}^{+}$ | | +۳/۰۴ | |
| | $\text{K} \longrightarrow \text{e}^{-} + \text{K}^{+}$ | | +۲/۹۳ | |
| | $\text{Ca} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Ca}^{2+}$ | | +۲/۸۷ | |
| | $\text{Na} \longrightarrow \text{e}^{-} + \text{Na}^{+}$ | | +۲/۷۱ | |
| | $\text{Mg} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Mg}^{2+}$ | | +۲/۳۴ | |
| | $\text{Al} \longrightarrow 3\text{e}^{-} + \text{Al}^{3+}$ | | +۱/۶۶ | |
| | $\text{Mn} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Mn}^{2+}$ | | +۱/۱۸ | |
| | $\text{Zn} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Zn}^{2+}$ | | +۰/۷۶ | |
| | $\text{Cr} \longrightarrow 3\text{e}^{-} + \text{Cr}^{3+}$ | | +۰/۷۴ | |
| | $\text{Fe} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Fe}^{2+}$ | | +۰/۴۴ | |
| | $\text{Co} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Co}^{2+}$ | | +۰/۲۸ | |
| | $\text{Ni} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Ni}^{2+}$ | | +۰/۲۵ | |
| | $\text{Sn} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Sn}^{2+}$ | | +۰/۱۴ | |
| | $\text{Pb} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Pb}^{2+}$ | | +۰/۱۳ | |
| | $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{e}^{-} + 2\text{H}^{+}$ | | ۰۰/۰۰ | |
| | $\text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Sn}^{4+}$ | | -۰/۱۵ | |
| | $\text{Cu} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Cu}^{2+}$ | | -۰/۳۴ | |
| | $2\text{I}^{-} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{I}_2$ | | -۰/۵۳ | |
| | $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{e}^{-} + \text{Fe}^{3+}$ | | -۰/۷۷ | |
| | $\text{Ag} \longrightarrow \text{e}^{-} + \text{Ag}^{+}$ | | -۰/۸۰ | |
| | $\text{Hg} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Hg}^{2+}$ | | -۰/۸۵ | |
| | $2\text{Br}^{-} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Br}_2$ | | -۱/۰۶ | |
| | $2\text{Cl}^{-} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Cl}_2$ | | -۱/۳۶ | |
| | $\text{Au} \longrightarrow 3\text{e}^{-} + \text{Au}^{3+}$ | | -۱/۵۰ | |
| | $2\text{F}^{-} \longrightarrow 2\text{e}^{-} + \text{F}_2$ | | -۲/۸۷ | |
| احیا کننده بسیار قوی | | | | |

یادآوری- غلظت محلولها یک مولار، دما 25°C و فشار برای گازها یک اتمسفر است .

مآخذ

در تألیف این کتاب اضافه بر توجه به تئوریهای آموزشی و هدفهای رفتاری از برخی نظریات، مفاهیم، آزمایشها، تمرینها و شکلهای کتابهای زیر استفاده شده است:

۱- **Investigating Chemistry: Davies, Denial, Locke, Reay**
1973, Heinemann Educational Books

۲- **Chemistry: Garrett, Richardson, Montague**
1966, Ginn and Company.

۳- طرح آموزش شیمی:

Chemistry An Investigative Approach: Cotton, Darlington, Lynch
1973, Houghton Mifflin Co

۴- **Chemistry An Investigative Approach: Cotton, Lynch**
1968, Houghton Mifflin Co.

۵- کتابهای طرح آموزش شیمی نایلد :

Nuffield Chemistry Project:

1971, Longman and Penguin

۶- **Foundations of Chemistry: Toom, Ellis, Brodtkin.**
1968, Holt, Rinehart and Win Ston Inc.

۷- طرح آموزش شیمی:

Chemistry: Experiments and Principles: O'Connor,
Davis Haenisch, MacNab, McCleuan
1968, Raytheon Education Co.

۸- طرح آموزش شیمی:

Chemistry An Experimental Science:

Chem Study (Chemical Educational Material Study):
Freeman and Company.

این کتاب توسط احمد خواجه نصیر طوسی به زبان فارسی برگردانده شده که «شیمی علم آزمایشی» نام گرفته است و از انتشارات فرانکلین می باشد. از مفاهیم این کتاب و کتاب آزمایشگاه

آن نیز برای تألیف کتاب «شیمی دانش‌سرای راهنمایی» که توسط احمد خواجه نصیر طوسی تألیف شده، استفاده شده است. این کتاب نیز از انتشارات فرانکلین است.

۹- Chemistry: Choppin, Jaff, Summerlin, Jackson
1970 Silver Burdett Company

۱۰- Modern Chemistry: Metcalfe, Williams, Castka
1970 Holt Rinehart and Winston Inc.

این کتاب تحت نام «شیمی مدرن» توسط احمد رضا قلی‌زاده به فارسی برگردانده شده و توسط انتشارات امیرکبیر منتشر شده است.

۱۱- طرح آموزش شیمی:

Chemistry, Experimental Foundations: Parry, Steiner, Tellefsen, Diets.

1970, Prentice Hall Inc.

۱۲- New UNESCO Source Book for Science Teaching
1973, UNESCO

۱۳- طرح آموزش شیمی:

(C.B.A.) Chemical Systems:

Chemical Bond Approach

1964, McGraw - Hill Book Company

۱۴- Chemistry Magic: Swezey, 1957, Nicolas Kaye Ltd.

۱۵- Chemistry For Changing Times: J. W. Hill

1975, Burgess Publishing Company

۱۶- Chemistry, A Conceptual Approach: Mortimer

۱۷- برخی انتشارات شرکت ملی نفت ایران

۱۸- برخی انتشارات سازمان ملی حفاظت محیط زیست.

۱۹- برخی انتشارات ذوب‌آهن اصفهان.

۲۰- Organic Chemistry Methane to Macromolecules

Roberts, Stewart, Caserio

1971 W.A. Benjamin Inc.

۲۱- Basic Principles of Organic Chemistry

Roberts, Caserio

1965 Benjamin Inc.

۲۲- Modern Organic Chemistry

- Norman Waddington
1972 Mills & Boon Ltd
- ۲۲- Organic Chemistry
Morrison and Boyd
1966, Allyn and Bacon Inc
- ۲۳- Theoretical Principles of Organic Chemistry
O. Rentov
1970 Mir Publishers Moscow
- ۲۴- Organic Chemistry Stokes
1972 Edward Arnold
- ۲۶- کتاب شیمی سال دهم اتحاد جماهیر شوروی
- ۲۷- کتاب شیمی برای سال ششم طبعی و ریاضی نظام آموزشی قدیم
- ۲۸- طرح آموزش شیمی IAC :
- Interdisciplinary Approaches to Chemistry
- Reactions and Reason, an Interoductory Module
 - Diversity and Periodicity, an Inorganic Module
 - Form and Function, an Organic Module
- ۲۹- Deductive Organic Chemistry Conrow, Mc Donald
1966 Addison Wesley Co. Inc.
- ۳۰- Chemistry Facts, Patterns & Principles
Kneen, Rogers, Simpson
1972 Addison Wesley Publishers Ltd.
- ۳۱- A Guide to Understanding Basic Organic Reactions
Whitfield, 1966 Longmans
- ۳۲- Organic Chemistry Gram & Hammond
1964 Mc Graw - Hill Book Co. Inc.
- ۳۳- 'Petroleum' Chemistry Background Books, Nuffield
Foundation by Longman, Penguin Books
- ۳۴- Industrial Chemistry Riegels'
1968 Reinhold Publishing Corporation
- ۳۵- Chemistry to - day OECD New Thinking in School
Science 1964
OECD Publications 2,rue Andre Pascal

Paris XVI No 15,333

۲۶- Lehrbuch der Chemie für Gymnasien

Henniger - Frank

1967 Einbandausgabe

۲۷- Industrial Chemistry Thomas & Farago

1973. Heinemann Educational Books

۲۸- Organic Reactions Stark

1970 Pergamon Press Ltd.

۲۹- The Oil Venture

1971 Shell International Petroleum Co. Ltd.

۴۰- انتشارات دانشگاه آزاد لندن:

(The Open University Press)

